# CARBEN - CARBEN - UMLAGERUNGEN
# 2 - VINYLSUBSTITUIERTER CYCLOBUTYLIDENE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
**LOTHAR KÖNIG**
aus Nordhorn

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0024

# CARBEN - CARBEN - UMLAGERUNGEN
# 2 - VINYLSUBSTITUIERTER CYCLOBUTYLIDENE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
**LOTHAR KÖNIG**
aus Nordhorn

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: Prof.Dr.W.Kirmse
Mitberichterstatter: Prof.Dr.W.R.Roth
Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1981

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1978 bis Mai 1981 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Dr. U.H. Brinker danke ich für anregende Diskussionen sowie die stets gewährte Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.
Herrn Prof. Dr. W. Kirmse gilt mein Dank für die fördernde Unterstützung.

Meinen Eltern
und Helga
in Dankbarkeit
gewidmet

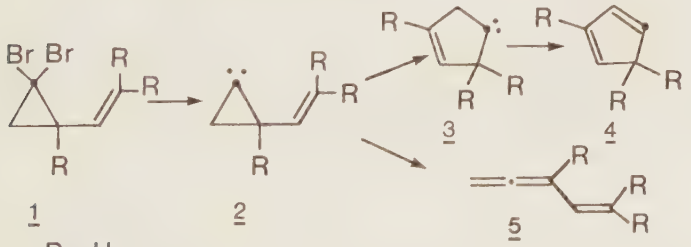
Die Lösung für ein Problem verändert das Problem.[121]

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S


| | | |
|---|---|---|
| 1. | Einleitung | 1 |
| 2. | Problemstellung | 5 |
| 3. | Durchführung | 9 |
| 3.1. | Allgemeine Beschreibung der Pyrolysetechnik | 9 |
| 3.2. | Syntheseplanung | 10 |
| 3.3.1. | Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden | 11 |
| 3.3.2. | Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden | 17 |
| 3.3.3. | Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden | 19 |
| 3.3.4. | Diskussion der Ergebnisse | 26 |
| 3.3.5. | Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden | 38 |
| 3.3.6. | Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden | 51 |
| 3.3.7. | Pyrolysen zur Stabilitätsüberprüfung der gebildeten Olefine | 54 |
| 3.3.8. | Diskussion der Ergebnisse | 57 |
| 3.3.9. | Synthese von Vergleichssubstanzen | 68 |
| 3.4. | Syntheseplanung | 69 |
| 3.5.1. | Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden | 69 |
| 3.5.2. | Diskussion der Ergebnisse | 77 |
| 3.5.3. | Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden | 85 |
| 3.5.4. | Diskussion der Ergebnisse | 90 |
| 3.5.5. | Synthesen der Vergleichssubstanzen | 95 |
| 4. | Zusammenfassung | 96 |
| 5. | Experimenteller Teil | 100 |
| | Anhang | 157 |
| | Literaturverzeichnis | 159 |

# E I N L E I T U N G

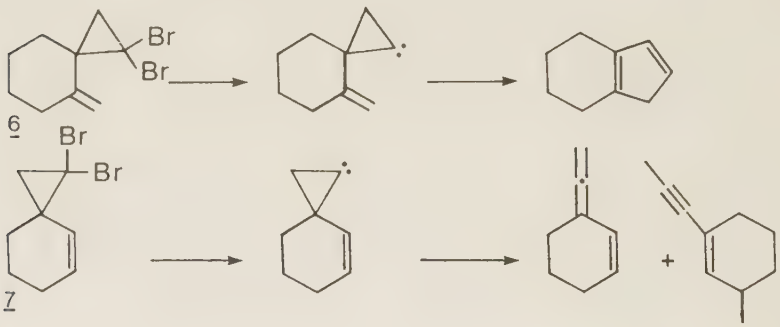
Typische intramolekulare Reaktionen von Carbenen wie Addition, Insertion, 1,2-Wasserstoff-, Phenyl- und Alkylverschiebung oder z.B. die Cyclopropyliden*-Allen-Umlagerung sind bereits seit längerem bekannt.[1] Ihnen ist die direkte Stabilisierung des Carbens zum valenzgesättigten Produkt gemeinsam. Dieser Vielzahl von Möglichkeiten stehen bislang nur zwei Umlagerungen von Carbenen gegenüber, die unter Erhaltung der Identität des Carbenkohlenstoffs zu einem neuen, energetisch günstigeren Carben führen[2,3] ( Typ II ).[4] 2-Vinylcyclopropyliden (2a), erzeugt aus 1,1-Dibromvinylcyclopropan (1a) mit Methyllithium bei -78°C, bildet 86% Cyclopentadien neben 14% Vinylallen. 2a reagiert dabei unter 1,3-Kohlenstoff-Verschiebung zu 3-Cyclopentenyliden (3a), welches sich durch 1,2-Wasserstoffverschiebung zum Cyclopentadien (4a) stabilisiert. Der Reaktionsweg 1b → 4b konnte durch Einführung einer $^{12}C$-Markierung ( $^{12}C \geq 99.95\%$ ) an C-1 in 1b eindrucksvoll bestätigt werden.[5]



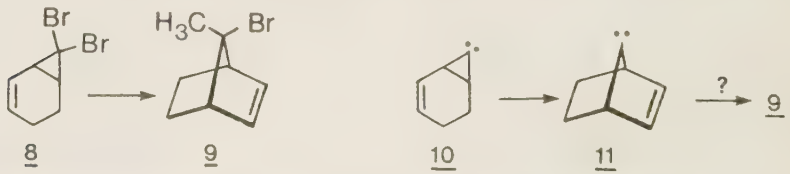

---

* Die intramolekularen Reaktionen der auf metallorganischem Weg erzeugten Cyclopropylidene ( Carbenoide ) entsprechen denen freier Cyclopropylidene weitgehend. Im folgenden wird der Einfachheit halber nur von Cyclopropylidenen gesprochen, auch wenn - bedingt durch ihre Generierung - eine Komplexierung mit Lithiumhalogenid bzw. Lösungsmittel ( $Et_2O$, THF ) vorliegen kann.

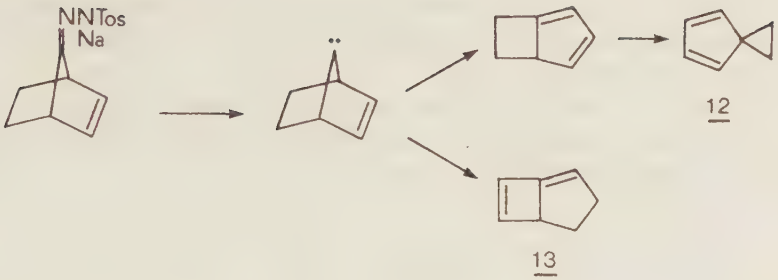
Bemerkenswert ist die niedrige Temperatur, bei der diese Umlagerung abläuft, verglichen mit der erst bei 300°C stattfindenden Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung.[6]
Neben der Stammverbindung 2a gehen auch substituierte Vinylcyclopropylidene[7] und Systeme mit inkorporierter Vinylcyclopropylideneinheit[2,8] die Vinylcyclopropyliden-Cyclopentenyliden-Umlagerung ein. Voraussetzung ist jedoch - wie die beiden nachstehenden Reaktionsgleichungen zeigen -, daß eine s-cis-konfigurierte Doppelbindung in geeigneter Geometrie vorliegt.[9]



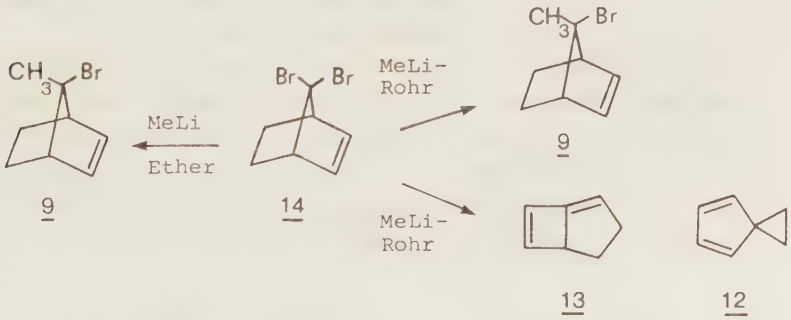

Aus dem 7,7-Dibromnorcar-2-en (8) erhielt Skattebøl mit Methyllithium überraschenderweise syn-7-Brom-7-methylnorbornen (9) als nahezu ausschließliches Produkt.[2]




Die Entstehung des Bicyclo[2.2.1]-Gerüsts wird über die Carben-Carben-Umlagerung 10 → 11 erklärt. Noch nicht verstanden ist dagegen die stereoselektive Bildung von 9. Generierung von 11 aus dem Tosylhydrazon-Natriumsalz des Norbornen-7-ons führt dagegen zu den Kohlenwasserstoffen 12 und 13.[10]

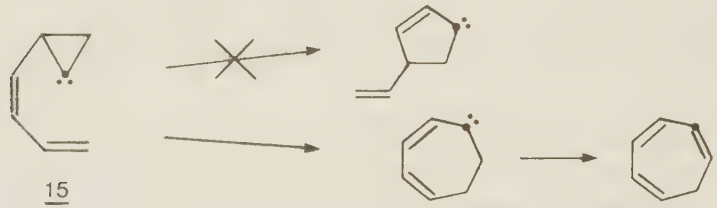



Durch Umsetzung von 8 in der "Gasphase" ( "MeLi-Rohr-Technik" ) konnte kürzlich die Bildung der erwarteten "carbentypischen" Kohlenwasserstoffe 12 und 13 beobachtet werden.[11] 7,7-Dibromnorbornen (14) liefert mit Methyllithium in Lösung fast ausschließlich das syn-7-Brom-7-methylnorbornen (9), in der "Gasphase" jedoch ( "MeLi-Rohr-Technik" ) werden wiederum bis zu 60% die Kohlenwasserstoffe 12 und 13 gefunden.[11]




Die Betrachtung der 1,3-Carben-Carben-Umlagerung im Sinne der Woodward-Hoffmann-Terminologie ist möglich. Dabei wird das Elektronenpaar des Carbens ignoriert und dem leeren p-Orbital eine unterstützende Funktion bei der Bindungsbildung zugeschrieben.[10] Unabhängig von einer Klassifizierung als pericyclische Reaktion liegt erstens die Möglichkeit einer 1,5-sigmatropen Kohlenstoffverschiebung in geeigneten cis-2-(Butadienyl)cyclopropylidenen nahe. Zweitens sollte

eine Übertragung des Reaktionsprinzips der Carben-Carben-Umlagerung von Vinylcyclopropylidenen auf Vinylcyclobutylidene möglich sein.
Cis-1,1-Dibrom-2(1,3-butadienyl)cyclopropan liefert bei der Umsetzung mit Methyllithium bei $0^{\circ}C$ neben anderen Produkten 17% Cycloheptatrien.[12]



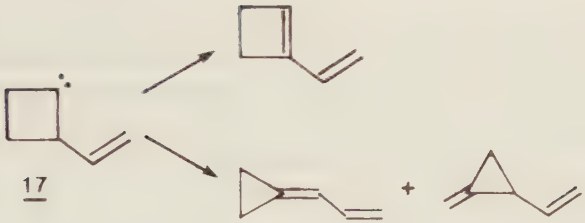
15 16

• = $^{12}C \geq 99.95$ %

Die Bildung von Cycloheptatrien läßt sich ausgehend von 15 über eine neuartige Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-C-Verschiebung zum Cyclohepta-2,4-dienyliden 16 und anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung erklären. Diese Interpretation wird durch ein Markierungsexperiment gestützt.[13]
Die Erzeugung des 2-Vinylcyclobutylidens (17) stellt den ersten Versuch dar, eine der Vinylcyclopropyliden-Cyclopentenyliden-Umlagerung analoge Reaktion eines Vinylcyclobutylidens nachzuweisen.[14]

17 18

Dabei erfolgt jedoch keine 2-Vinylcyclobutyliden — 3-Cyclohexenyliden-Umlagerung (17) → (18) mit anschließender Stabilisierung zum 1,3- bzw. 1,4-Cyclohexadien. Dominierende Reaktion ist die Ringverengung ( Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung ) zum Allylidencyclopropan (19) und zum Vinylmethylencyclopropan (20). Die 1,2-Wasserstoffverschiebung spielt nur eine untergeordnete Rolle.

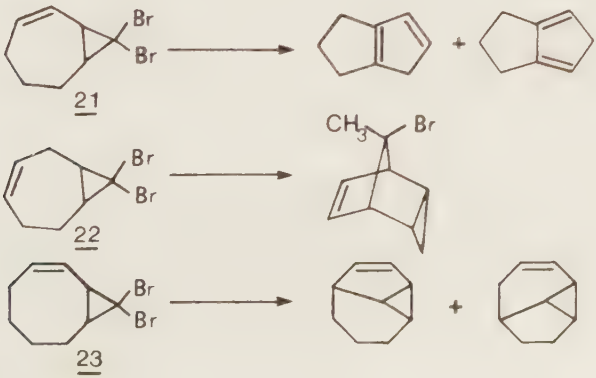


17 19 20

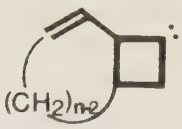
Als Gründe für das Ausbleiben der Umlagerung werden die unterschiedliche Generierungsmethoden und/oder die geringere Ringspannung des 2-Vinylcyclobutylidens gegenüber dem 2-Vinylcyclopropyliden angenommen.[14] Der Einfluß größerer konformativer Flexibilität in Cyclobutylidenen muß ebenfalls in Betracht gezogen werden.[14]

## P R O B L E M S T E L L U N G

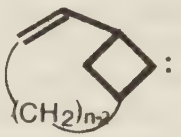
Es ist bekannt, daß die mögliche Abreaktion eines Carbens zu valenzgesättigten Verbindungen durch geringe konformative Änderungen im Edukt beeinflußt werden kann. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von 21[15,5], 22[3] und 23[17], ebenso wie das von 6 und 7[9], mögen dies verdeutlichen.



In diesem Licht erscheint es sinnvoll, auch die Konformation und Ringspannung eines Cyclobutylidens so zu beeinflussen, daß die Voraussetzungen für den Ablauf einer Carben-Carben-Umlagerung günstig und die für alternative Reaktionen unattraktiv werden. Beides könnte durch Einbau der 2-Vinylcyclobutylideneinheit in bicyclische Systeme kleiner Ringgliederzahl erreicht werden.
Als eine Möglichkeit kommt die Integration in ein cis-verknüpftes Bicyclo[n.2.0]alkangerüst ( n < 5 ) in Betracht.



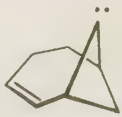

Möglichkeit 1




Möglichkeit 2

Eine Alternative besteht in der Eingliederung in ein Bicyclo[n.1.1]alkangerüst ( n < 5 ). Im Vergleich zum Stammsystem 17 erwartet man für die Carben-Carben-Umlagerung in beiden Fällen günstige geometrische Eigenschaften. Darüberhinaus wird in 25 ( n = 4 ) eine gegenüber 24 deutlich erhöhte Ringspannung angetroffen, abschätzbar mit Benson-Inkrementen[18] bzw. aus Ergebnissen von Kraftfeldrechnungen.[19]
In dieser Arbeit ist die Untersuchung der Reaktionen des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24) und des Bicyclo[4.1.1]-oct-2-en-7-ylidens (25) geplant.

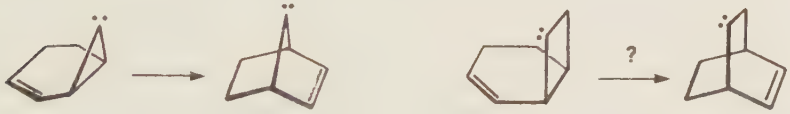
24



25

Im Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24) ( Möglichkeit 1 ) liegt, wie Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen, durch die cis-Verknüpfung der Ringe eine für die Carben-Carben-Umlagerung geeignete geometrische Anordnung der Vinylgruppe

zum Carbenzentrum vor. Eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung sollte zum Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26) führen. Die Gegenüberstellung von 24 und dem bereits erwähnten Norcarenyliden[2] (10) läßt die "Verwandtschaft" beider Systeme erkennen. Da Norcarenyliden (10) fast ausschließlich die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung zu 11 eingeht, kann auch für 24 die entsprechende Umlagerung zu 26 erwartet werden. Das Reaktionsverhalten von 26, das direkt erzeugt wurde, ist bereits beschrieben.[20]

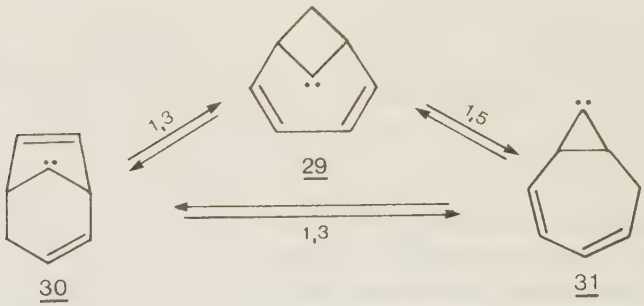



10 11 24 26

Auch das Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) ( Möglichkeit 2 ) stellt eine Kombination verschiedener Carbentypen dar. Es ist ebenso wie 24 ein Cyclobutyliden, fähig zu Ringverengungsreaktionen, als auch ein 2-Vinylcyclobutyliden, potentiell in der Lage, eine Carben-Carben-Umlagerung einzugehen. Darüberhinaus ist es ein Vertreter der sogenannten "foiled methylenes"[21], die als typische Hauptreaktion die Vinyl- bzw. Alkylverschiebung zum Carbenzentrum zeigen. Alle drei Reaktionen können in 25 produktbildend wirken.
Eine 1,3-Carben-Carben-Umlagerung des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) sollte unter Spannungsverlust zum Bicyclo-[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (27) führen. Dieses Carben, generiert auf unabhängigem Weg aus dem Natriumsalz des entsprechenden Tosylhydrazons, liefert nahezu ausschließlich Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28).[22]

25 27 28

Die Möglichkeit, in einem Modellsystem den Ablauf einer 1,3- oder/und einer 1,5-Carben-Carben-Umlagerung zu studieren, eröffnet sich mit 29, das gegenüber 25 eine zusätzliche Doppelbindung aufweist. Diese weitere Doppelbindung im [4.1.1]-System soll ausgehend vom Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-Gerüst mittels geeigneter Synthesemethoden eingeführt werden. Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) kann durch 1,3-Carben-Carben-Umlagerung in Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30)[23] und durch 1,5-Carben-Carben-Umlagerung in Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yliden (31)[2,8] übergehen.




Im Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) muß mit konkurrierenden Reaktionswegen wie etwa der Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung[1] gerechnet werden. Die Carbene 30 und 31 wurden bereits auf unabhängigem Weg erzeugt, wobei 30 durch Pyrolyse aus dem Natriumsalz des Tosylhydrazons[23] und 31 aus dem entsprechenden Dibromid durch Umsetzung mit Methyllithium bei -40°C erhalten wurden.[8,15]
Als Besonderheit ist zu beachten, daß Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yliden (31) durch eine 1,3-Carben-Carben-Umlagerung ebenfalls in Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30) übergehen kann. Damit kann im Prinzip ausgehend von 29 erstmals eine zweifache Carben-Carben-Umlagerung ( 29 → 31 → 30 ) vom Typ II stattfinden.

# D U R C H F Ü H R U N G

## 3.1. Allgemeine Beschreibung der Pyrolysetechnik

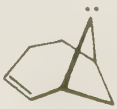
Zur Generierung von Carbenen aus den Natriumsalzen der Tosylhydrazone ( Bamford-Stevens-Reaktion )[28] stehen grundsätzlich zwei Methoden zur Verfügung. Die Abspaltung des Tosylrests kann photolytisch oder pyrolytisch erfolgen.[1] In dieser Arbeit werden bis auf eine Ausnahme nur thermische Zersetzungen der Salze vorgenommen. Die häufig angewandte Methode, die Natriumsalze in situ aus dem Tosylhydrazon mit Natriummethanolat oder einer ähnlichen Base in Diglyme zu erzeugen und auch darin zu zersetzen[1], wird in dieser Arbeit aus mehreren Gründen nicht verwendet. Die thermische Zersetzung des trockenen, isolierten Natriumsalzes erlaubt die Ausschaltung von Lösungsmitteleinflüssen. Geeignete Blitzpyrolyseapparaturen ermöglichen kurze Kontaktzeiten und lassen die Isolierung instabiler Kohlenwasserstoffe erhoffen. Die Ausbeutebestimmung und Identifizierung der Substanzen werden durch das Entfallen jeglicher Aufarbeitungsvorgänge wesentlich vereinfacht. Die Pyrolyse des Natriumsalzes ohne Lösungsmittel macht einen großen Temperaturbereich der Untersuchung zugänglich ( 150 - 300°C ). Die Zersetzung der Natriumsalze verschiedener bicyclischer Systeme mit Hilfe dieser Technik erlaubt weitgehende Vergleichbarkeit der Pyrolyseergebnisse.
Bei unserer Methode wird das trockene Natriumsalz durch portionsweise Zugabe auf die vorgeheizte Glasoberfläche[29] des Pyrolysekolbens gerieselt und die Produkte bei laufender Vakuumpumpe in die Spiralkühlfalle gezogen oder auf der Oberfläche des Kühlfingers kondensiert. Durch Variation der apparativen Verhältnisse ( siehe Skizzen ), des Drucks und der Temperatur werden unterschiedliche Produktverhältnisse ( Primärprodukte/Folgeprodukte ) erhalten.[30] Eine allgemeine Beschreibung des Pyrolysevorgangs befindet sich im experimentellen Teil.

Neben den eigentlichen "Carbenprodukten" muß häufig bei den entstehenden Kohlenwasserstoffen mit der Bildung thermischer Folgeprodukte gerechnet werden. Um ihre Entstehung zu unterdrücken, sollte entweder die Pyrolysetemperatur gesenkt und/oder die Aufenthaltsdauer in der geheizten Zone verringert werden. Erfahrungsgemäß führt die Senkung der Pyrolysetemperatur, z.B. bis auf 170°C, zu einer zögernden Zersetzung der Natriumsalze. Als Folge verbleiben die Produkte "lange" im Reaktionskolben. Der erwünschte Effekt wird ins Gegenteil verkehrt. Wir verwenden deshalb hier neben der Normalapparatur ( Apparatur B ) eine Blitzpyrolyseapparatur mit Turbomolekularpumpe ( Apparatur A ), die ein Vakuum von $10^{-4}$ Torr ermöglicht, und wir zersetzen die Natriumsalze in Gegenwart von Stickstoff. Dazu wird durch Einleiten von $N_2$ in die Pyrolyseapparatur ein Druck von ~ 1 Torr eingestellt. Dadurch wird für Stoßdesaktivierung "thermisch angeregter" Moleküle bei gleichzeitigem schnellen Produkttransport gesorgt.[30]

## 3.2. Syntheseplanung

Es ist geplant, die vorgestellten Systeme Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24) und Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) durch Pyrolyse der entsprechenden Natriumsalze ihrer Tosylhydrazone zu erzeugen. Deren Darstellung soll ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Synthesen für Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-8-on (33)[24] und Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62)[25] durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid zu den Tosylhydrazonen erfolgen. Reaktion mit Natriumhydrid soll die isolierten Natriumsalze ergeben.
Zu Vergleichszwecken ist die Synthese von Bicyclo[4.2.0]-oct-2-en-7-on (50)[26] und dessen weitere analoge Umsetzung zum Natriumsalz seines Tosylhydrazons geplant ( → 53 ).

24



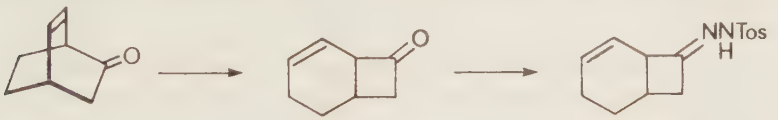
25

53

### 3.3.1. Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24)

#### Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on (33)

Photolyse von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (32)[27] in Ether liefert nach 8.5-stündiger Bestrahlung ein Gemisch aus 42% Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on (33) und 38% Ausgangsmaterial. Da eine vollständige Trennung durch Gaschromatographie nicht möglich ist, werden die beiden Ketone durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt. Die erhaltene Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-8-on-Fraktion wird danach durch präparative Gaschromatographie von Lösungsmittelresten und 1 - 2% einer unbekannten Verunreinigung abgetrennt. Man erhält Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-8-on (33) in 18% Ausbeute ( Reinheit ≥99.5% ).




32 33 34a

#### Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34a)

Umsetzung von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on (33) mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid in absolutem Ethanol bei Raumtemperatur liefert Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34a) ( 85% Ausbeute, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 157 - 159°C, Zersetzung ). Das Massenspektrum zeigt den erwarteten $M^+$-Peak ( m/e = 290 ) und die bevorzugte Abspaltung des Tosylrests aus 34a zum Diazoniumion $C_8H_{11}N_2^+$ ( m/e = 135 ). Die Verbindung 34a ergibt eine korrekte Elementaranalyse .

#### Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34a)

Die Darstellung der trockenen Natriumsalze erfolgt unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Dry Box. Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34a) wird mit Natrium-

hydridsuspension in 85% Ausbeute ( weißes Kristallpulver ) in das Natriumsalz überführt. Das Natriumsalz wird nur in der Dry Box aufbewahrt und umgefüllt.

34a 34b

8-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (35)

Zur Isolierung der intermediären Diazoverbindung 35 wird Tetrachlorkohlenstoff auf den Kühlfinger der Blitzpyrolyseapparatur ( Apparatur A ) kondensiert. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34b) bei 160 - 170°C/2·$10^{-4}$ Torr erlaubt die Darstellung des hellroten 8-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (35), das anhand seiner IR-Bande bei 2030 $cm^{-1}$ ( $R_2C=N=N$ Valenzschwingung )[31] identifiziert wird. Die Bande ist infolge des schnellen Zerfalls des Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-ens (35) schwach ausgebildet. Eine Isolierung von 35 in Substanz bei Raumtemperatur ist nicht möglich.

34b 35

Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24)

Pyrolyse des Natriumsalzes 34b bei 200 - 205°C/$10^{-2}$ Torr liefert nach Umkondensieren in nur 57% Ausbeute eine gelbe Flüssigkeit bestehend aus 14 Substanzen ( Anteil jeweils ≤ 0.6% ). Aus dem Pyrolysegemisch können eine Reihe von Kohlenwasserstoffen durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten direkt bestimmt werden. Die Identi-

Tabelle 1

Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24)

| Nr. | App. | Temp. ±5 °C | 36 | 38 | 37 | 39 | 42 | 40 | | 41 | 44 | 47 | 46 | 48 | | isol.Ausb. A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | B | 200 | 8.8 | 4.3 | 3.3 | 7.4 | 8.1 | 2.4 | 2.0 | 2.4 | 54.1 | 2.4 | 0.4 | 0.1 | 0.5 | 96.2 | 57 | 10 | 67 |
| 2 | B | 250 | 26.0 | 4.2 | 3.7 | 3.4 | 24.3 | 5.7 | 1.7 | 2.2 | 23.2 | 0.7 | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 96.2 | 67 | 3 | 70 |
| 3 | A | 250 | 24.3 | 2.3 | 1.6 | 3.3 | 24.8 | 6.8 | 1.2 | 2.8 | 26.3 | 1.3 | 0.8 | 0.2 | 0.8 | 96.5 | 39 | 23 | 62 |
| 4[a] | B | 200 | 19.4 | 13.0 | 8.1 | 1.2 | 13.1 | 2.5 | 3.4 | 0.4 | 37.3 | 0.3 | 0.6 | 0.1 | 0.1 | 99.5 | 73 | 3 | 76 |

[a] Pyrolyse mit Stickstoff ( 50 ml/min ), Druck 0.9 - 1 Torr während der Pyrolyse.

[b] A = Summe $C_8H_{10}$ (%), B = Isol.Ausb. $C_8H_{10}$, C = Isol.Ausb. $C_{16}H_{20}$, D = Gesamte isol.Ausb. (%)

| Nr. | $C_{16}H_{20}$[a] % | $C_{16}H_{20}$[b] % | $C_{16}H_{20}$[a] ( = 100 ) 66a | A[c] | B | C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 33 | 77 | 67 | - | 21 | 12 |
| 2 | 74 | 26 | 83 | - | 9 | 8 |
| 3 | 15 | 85 | 86 | - | 7 | 6 |
| 4 | 100 | 0 | 73 | - | 15 | 12 |

[a] Dimere, die auch aus dem Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) erhalten werden.

[b] Dimere unbekannter Herkunft. [c] Infolge Peaküberschneidung ist A hier nicht bestimmbar.

fizierung der Substanzen wird erleichtert durch die in Parallelversuchen durchgeführte Generierung des Bicyclo[4.2.0]-oct-2-en-7-ylidens (53). Auf die Entstehung und spektroskopische Charakterisierung der aus 53 resultierenden Kohlenwasserstoffe wird detailliert auf S.20 eingegangen.

7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36), 4-Methylenbicyclo-[3.2.0]hept-2-en (37), cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38), 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39)

7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36)[32] entsteht bei der Pyrolyse des Natriumsalzes (34b) mit 9 - 13 Prozent. 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37)[32a] und das noch nicht beschriebene cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) werden mit 4 - 8 bzw. 4 - 5 Prozent relativem Anteil gebildet. Der Anteil 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39)[33] beträgt 6 - 7%.

Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40), Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42)

Von besonderem Interesse ist die Bildung des gespannten Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-diens (40) mit 2 - 3% aus 24 durch 1,2-Wasserstoffverschiebung. Die Identifizierung erfolgt durch Retentionszeitvergleich auf Säulen unterschiedlicher Polarität mit einer authentischen Probe Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40). Die spektroskopischen Daten und die daraus abgeleitete Struktur der Verbindung werden später diskutiert ( siehe S.43 ). Erwartungsgemäß ist das aus 40 durch thermische Ringöffnung resultierende 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) ( 1 - 2% ) im Pyrolysat enthalten.
Ebenfalls durch 1,2-Wasserstoffverschiebung entsteht Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) mit 11 - 13% relativem Anteil. Cycloocta-1,3,5-trien (43)[34] ist zu 2% enthalten. Führt man die Pyrolyse von 34b bei 250°C/$5 \cdot 10^{-3}$ Torr aus, so steigt der Anteil der Produkte, die aus einer 1,2-Wasserstoffverschiebung resultieren, auf 6 %(40) bzw. 24% (42) an.

3-Methylencyclohepta-1,4-dien (44)[35]

Das Hauptprodukt der Zersetzungsreaktion von 34b ist überraschenderweise 3-Methylencyclohepta-1,4-dien (44). Es wird in 23 - 54% Ausbeute gebildet. Sein Anteil ist stark von den Pyrolysebedingungen abhängig. 44 kann leicht im $^1$H-NMR-Spektrum des Gesamtgemisches anhand seiner charakteristischen Signalgruppen bei $\delta$ = 2.3 ppm, 5.1 ppm und 5.5 - 6.2 ppm identifiziert werden.[35b] Beim Versuch der Abtrennung durch präparative Gaschromatographie ( T ≤ 100°C ) des Pyrolysegemisches erhält man anstelle des 3-Methylencyclohepta-1,4-diens (44) nur 3-Methylcycloheptatrien (45).[36] Die Identifizierung von 45 erfolgt anhand des $^1$H-NMR-Spektrums und der gaschromatographischen Retentionszeiten einer authentischen Probe.

44 45

Offenbar bewirken katalytische Einflüsse die Umlagerung zum Cycloheptatriensystem, denn im Ausgangsgemisch ist 3-Methylcycloheptatrien nicht enthalten. Ähnliche Isomerisierungen zu den Methylcycloheptatrienen findet man auch beim 5-Methylencyclohepta-1,3-dien[37] und 6-Methylcyclohepta-1,3-dien.[38] Diese Verbindungen sowie 1-, 2- und 7-Methylcycloheptatrien können nicht im Pyrolysat nachgewiesen werden.

Tricyclo[3.2.1.$O^{2,7}$]oct-3-en (46)[20,39], 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47), Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (48)[40], Benzol

Der Nachweis der vier genannten Substanzen erfolgt ausschließlich durch Vergleich ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen authentischer Proben auf Säulen unterschiedlicher Polarität. Tricyclo[3.2.1.$O^{2,7}$]oct-3-en (46) ist mit 0.4 - 0.8 Prozent im Pyrolysat enthalten, 3-Vinylcyclohexa-

1,4-dien (47) entsteht mit 0.7 - 2.4%, Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (48) mit 0.1 - 0.2 und Benzol mit 0.2 - 0.8%.

Dimere

Neben den flüchtigen Komponenten entsteht in geringer Menge ( 3 - 11% ) auch ein Gemisch höhersiedender Substanzen, das nach gaschromatographischer Analyse neben unbekannten Komponenten aus drei der vier Dimeren besteht, die auch aus dem Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) resultieren ( siehe S.46 ). Das Verhältnis dieser drei Dimeren aus 34b ( bzw. 24 ) beträgt 78 : 12 : 10. Aus 63b ( bzw. 25 ) isoliert man vier Substanzen dimerer Struktur im Verhältnis 72 : 13 : 11 : 4. Es erscheint sinnvoll, die verbleibenden unbekannten höhersiedenden Substanzen aus 34b als Dimere ( $C_{16}H_{20}$ ) anzusehen. Durch GC/MS-Kopplung können die Massenspektren zweier Hauptprodukte ( 16% bzw. 13% relativer Anteil ) des Gemisches bestimmt werden. Sie zeigen den erwarteten $M^{+}$ Peak bei m/e = 212 ( $C_{16}H_{20}$ ).

Pyrolyse von 34b mit Stickstoff ( Tab.1, Nr.4 )

Pyrolyse des Natriumsalzes 34b mit Stickstoff bei 200°C/0.9 Torr liefert in 73% Ausbeute ein Substanzgemisch, bei dem der Anteil der primären thermischen Folgeprodukte ( 38, 48 ) ungewöhnlich hoch ist. Die sekundären Folgeprodukte ( 37, 47 ) dagegen gehen stark zurück. 3-Methylencyclohepta-1,4-dien (44) ist nur mit 37.3% enthalten. Es werden nur 3% dimere Substanzen gebildet, und zwar ausschließlich die auch bei der Pyrolyse von 25 entstehenden Dimeren im Verhältnis 73 : 15 : 12. Die Summe der bekannten Monomeren beträgt 99.5%.

Pyrolyse von 34b bei erhöhter Temperatur ( Tab.1, Nr.3 )

Pyrolyse des Natriumsalzes 34b bei 250°C/$8.10^{-5}$ Torr ( Apparatur A ) führt zur Bildung eines besonders hohen Dimerenanteils von 23 Prozent. Davon machen die bekannten Dimeren nur 15% aus, die Hauptmenge verteilt sich auf mehrere un-

bekannte Substanzen. Innerhalb der monomeren $C_8H_{10}$-Kohlenwasserstoffe sinkt der Anteil von 44 von 54% auf 26%, während der Anteil Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) mit 25% erheblich ansteigt. Eine ähnliche Produktzusammensetzung findet man , wie bereits erwähnt, bei der Pyrolyse von 34b bei $250^{\circ}C/5 \cdot 10^{-3}$ Torr in Apparatur B ( Tab.1, Nr.2 ).

3.3.2. Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26)

Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49a)[20]

Umsetzung von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-on (32) mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid ergibt in 89% Ausbeute Bicyclo[2.2.2]-oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49a) ( Schmelzpunkt $223^{\circ}C$ ).

32 49a

Natriumsalz von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49b)

Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49a) wird mit Natriumhydridsuspension in das Natriumsalz 49b überführt. Man erhält ein weißes Kristallpulver ( 80% ).

Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26)

Die Zersetzung des Natriumsalzes 49b findet erst bei einer Temperatur von $\geq 240^{\circ}C$ in nennenswertem Umfang statt. Pyrolyse von 49b bei $250^{\circ}C/10^{-2}$ Torr ( Apparatur B ) führt in 53% Ausbeute zu einem Substanzgemisch, das nach gaschromatographischer Analyse aus sechs Substanzen mit einem Anteil $\geq$ 0.5 Prozent besteht. Hauptprodukt ist Tricyclo[3.2.1.$O^{2,7}$]-oct-3-en (46) mit 68%. 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) und

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (48) sind mit 18.5 bzw. 2.5% enthalten. Daneben isoliert man Benzol ( 7.8% ) und 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) ( 1.4% ).

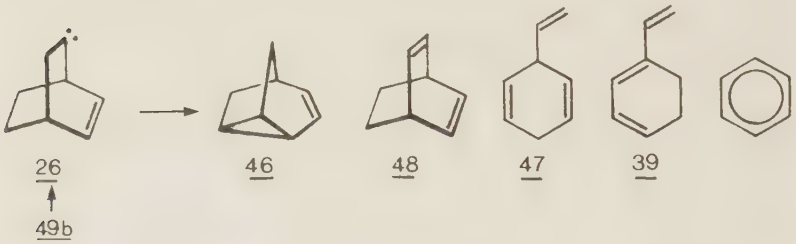



Tabelle 2

Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26)

| Nr. | App. | Temp. ±5 °C | 46 | 48 | 47 | ⬡ | 39 | $\Sigma C_8H_{10}$ [a] | Ges.isol. Ausbeute |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | B | 250 | 68.0 | 2.5 | 18.5 | 7.8 | 1.4 | 98.2 | 53 |

[a] Unter Einbeziehung von Benzol

### 3.3.3. Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53)

#### Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on (50)[26]

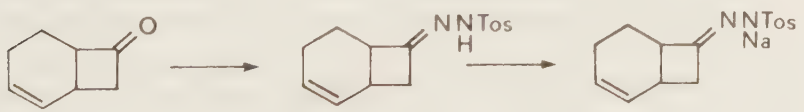
Zur Darstellung des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ons (50) wird 1,3-Cyclohexadien mit Dichlorketen zum 8,8-Dichlorbicyclo-[4.2.0]oct-2-en-7-on[26] umgesetzt ( 42% ). Reduktion mit Tri-n-butylzinnhydrid und Abtrennung durch präparative Gaschromatographie liefert Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on (50) ( 68% ) mit einer Reinheit von ≥ 99%.

#### Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51a)

Umsetzung von 50 mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid ergibt das entsprechende Tosylhydrazon 51a als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 134 - 135°C ( Zersetzung ) in 71% Ausbeute. Das Massenspektrum zeigt den erwarteten kleinen $M^+$-Peak bei m/e = 290 ( 1% ). Die Daten des IR- und des $^1$H-NMR-Spektrums sind im Einklang mit der geforderten Struktur.

#### Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51b)

Das Natriumsalz 51b wird in üblicher Weise aus dem Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51a) hergestellt. Man erhält ein weißes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver ( 91% ).




50 51a 51b

#### 7-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (52)

Pyrolyse des trockenen Natriumsalzes von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon bei 200°C und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr ( Appara-

tur A ) erlaubt den Nachweis der intermediären Diazoverbindung 52.

51b 52

Die rote Diazoverbindung schlägt sich auf einer auf dem Kühlfinger bei -196°C kondensierten Schicht von $CCl_4$ nieder. Nach Erwärmen auf 0°C tropft die rosarote Lösung ab. 7-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (52) besitzt eine IR-Bande bei 2030 $cm^{-1}$ ( $R_2C=N=N$-Valenzschwingung )[31]. 52 zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten.

Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53)

Die Pyrolyse des Natriumsalzes 51b eröffnet einen bequemen Zugang zur $C_8H_{10}$-Energiehyperfläche und damit zu den Kohlenwasserstoffen, die aus der Ringverengungsreaktion des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24) resultieren. Der im Vergleich zu 34a kurze, einfache Syntheseweg zum Tosylhydrazon 51a erlaubt die Pyrolyse größerer Salzmengen und dadurch bedingt eine leichtere Identifizierung der Verbindungen nach gaschromatographischer Trennung.
Man erhält bei der Pyrolyse von 51b bei 200°C/$10^{-3}$ Torr ( Apparatur B ) in bis zu 98% Ausbeute eine gelbe Flüssigkeit, die nach gaschromatographischer Analyse aus 11 Substanzen mit einem relativem Anteil > 0.5 Prozent besteht.

7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36)[32]

Überwiegendes Hauptprodukt ist 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) mit 23 - 42%. 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) wird zusätzlich auf dem von Billups et al.[32a,c] beschriebenen Weg hergestellt. Aus 8,8-Dichlorbicyclo[5.1.0]octan entsteht durch Einwirkung von Kalium-t-butanolat das 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36). Die Ausbeute beträgt

ca. 45% der Theorie.
Ein Vergleich der spektralen Daten und der gaschromatographischen Retentionszeiten bestätigt die getroffene Strukturzuordnung.

4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37)[32a,c], 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39)[33]

4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37) entsteht bei der Pyrolyse von 51b mit 18 - 22%. Die spektroskopischen Daten von 37 stimmen mit den Angaben in der Literatur überein.[32c] 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39)[33] ist im Pyrolysat mit 9 - 15% enthalten. 37 und 39 sind in der Literatur als thermische Folgeprodukte des 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-ens (36) beschrieben.[32a,c] Wir haben deshalb 7-Methylenbicyclo-[4.1.0]hept-2-en (36) bei 330°C in einem "flow System" * thermolysiert. Es werden in fast quantitativer Ausbeute 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37) und 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) im ungefähren Verhältnis 1 : 1 gebildet.

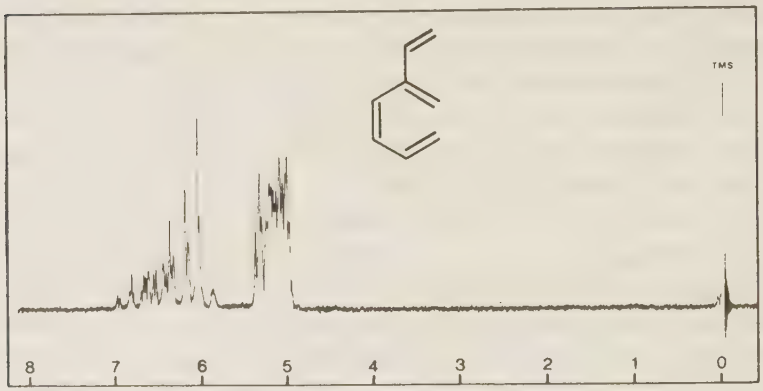
cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38)

cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) ist eine farblose, zur Polymerisation neigende Flüssigkeit. Sie entsteht mit 22 - 29% Ausbeute, abhängig von den Versuchsbedingungen. Die Strukturzuordnung stützt sich auf folgende Daten:
Das $^1$H-NMR-Spektrum weist nur zwei Multipletts im olefinischen Bereich bei $\delta$ = 4.95 - 5.45 ppm ( 6H ) und $\delta$ = 5.85 - 7.05 ppm ( 4H ) auf.
Das IR-Spektrum ist bandenarm. Die Bande bei 3090 $cm^{-1}$ wird der Valenzschwingung der geminalen, olefinischen C-H Bindungen zugeordnet ( typischer Bereich 3095 - 3075 $cm^{-1}$ ). C-H-Valenzschwingungen kleiner 3010 $cm^{-1}$ fehlen völlig.

---

* Die Substanz muß ein mit Glasringen gefülltes Rohr bei 0.1 - 0.01 Torr passieren. Flüchtige Reaktionsprodukte werden in einer -196°C kalten Falle aufgefangen ( siehe auch S.104).

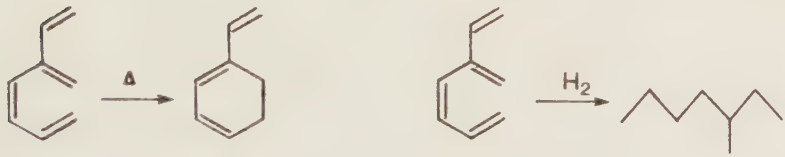
Die Unterscheidung, ob eine cis- oder trans-Konfiguration vorliegt, wird durch Vergleich mit den IR-Spektren von cis- und trans-Hexa-1,3,5-trien möglich.[41]
Die Absorption bei 900 $cm^{-1}$ wird der C-H "out-of-plane", die bei 801 $cm^{-1}$ der cis "out-of-plane"-Deformationsschwingung zugeordnet. Die entsprechenden Banden im cis-Hexa-1,3,5-trien liegen bei 910 bzw. 815 $cm^{-1}$.[41]




$^1$H-NMR-Spektrum von cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38)

Das Massenspektrum zeigt den für $C_8H_{10}$-Isomere erwarteten Wert m/e = 106 für $M^+$.
Das UV-Spektrum des cis-2-Vinylhexa-1,3,5-triens weist vier Absorptionsmaxima bei 219.2, 225.6, 240.8 und 258.1 nm auf. Die längstwellige Absorption bei 258.1 nm erscheint als Schulter. Sie liegt bei deutlich niedrigerer Wellenlänge als die längstwellige Absorption im 3-Vinylhexa-1,3,5,-trien ( 275 nm ).[42]
Pyrolyse von 2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) in einem "flow System" bei 205°C/0.9 Torr liefert neben Ausgangsmaterial 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) als einziges Produkt. Diese leicht verlaufende Ringschlußreaktion deutet gleichfalls auf eine cis-Konfiguration im Ausgangsmaterial hin. Die Reaktion 38 → 39 findet ihr Pendant in der schon bei 70°C ablaufenden Reaktion von 3-Vinylhexa-1,3,5-trien zu 2-Vinyl-

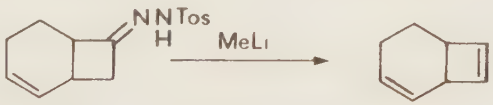
cyclohexa-1,3-dien (41).[42]
Katalytische Hydrierung von 38 in Ether mit Platin/Aktivkohle liefert 3-Methylheptan, das durch Vergleich des $^1$H-NMR-Spektrums und der gaschromatographischen Retentionszeiten mit einer authentischen Probe identifiziert wird.




38 39 38

Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42)

Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien ( 2 - 4% ) wird mit Hilfe des $^1$H-NMR-Spektrums identifiziert. Um die getroffene Zuordnung zu überprüfen, wird 51a nach der Methode von Shapiro [43] mit zwei Moläquivalenten Methyllithium in Ether umgesetzt. Man isoliert Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) in nur 8% Ausbeute.




51a 42

Die Methode findet offenbar ihre präparativen Grenzen bei der Darstellung von Vierring-Doppelbindungen. So verläuft auch die Umsetzung von 2-Vinylcyclobutanontosylhydrazon[14] mit Methyllithium zum 2-Vinylcyclobuten nur mit sehr geringen Ausbeuten.[30]
Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) befindet sich bei 200°C im Gleichgewicht ( Bedingungen der statischen Thermolyse )[34] mit Cycloocta-1,3,5-trien (43). Im Pyrolysat sind erwartungsgemäß etwa 2% Cycloocta-1,3,5-trien (43) enthalten.

Unabhängige Pyrolyse von 42 bei 200°C/0.01 Torr bestätigt die Bildung von 43 ( 7%, neben Ausgangsmaterial ). 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) und 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) können durch Vergleich ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten nachgewiesen werden. Ihr Anteil beträgt bis 1%. Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46) wird mit 0.1 - 0.9% relativer Ausbeute gebildet.

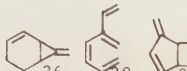
Pyrolyse des Natriumsalzes 51b in Apparatur A führt bei 200°C zur Bildung der Diazoverbindung 52. Auch bei 250°C/ $2 \cdot 10^{-4}$ Torr erhält man noch 52 neben den Kohlenwasserstoffen. Der Umkondensierungsvorgang zerstört jedoch die Diazoverbindung; die Kohlenwasserstoffe werden in 26 bzw. 43% Ausbeute isoliert. Unter diesen Pyrolysebedingungen ist der Anteil thermischer Folgeprodukte aus 7-Methylenbicyclo[4.1.0]-hept-2-en (36) auf 11% reduziert. Bemerkenswert ist das Anwachsen des relativen Anteils von Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien von 2 - 4% bei 200°C auf 10 - 11%. Eine vergleichende Pyrolyse von 51b in Apparatur B bei 250°C/$10^{-2}$ Torr ergibt ebenfalls 10% 42 bei 70% Gesamtausbeute ( siehe Tabelle 3 ).

Pyrolyse von 51b mit Stickstoff

Pyrolyse von 51b mit Stickstoff bei 200°C/0.9 Torr liefert in 76% Ausbeute ein Substanzgemisch, bei dem ein deutlicher Rückgang der thermischen Folgeprodukte zu verzeichnen ist ( Tabelle 3, Pyrolyse Nr. 6 ).
2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) und 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) werden in kleinsten Mengen gebildet. Der Anteil unidentifizierter Produkte verringert sich drastisch, so daß die bekannten Produkte zusammen bis 99% des Gesamtgemisches ausmachen.

Tabelle 3

Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53)

| Nr. | App. | Temp. ±5 °C |  36 | 38 | 37 | 39 | 42 | 43 | 41 | 47 | 46 | | $\Sigma^{b}C_8H_{10}$ % | gesamte isol. Ausbeute % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | B | 200 | 42.1 | 21.8 | 18.2 | 8.7 | 3.4 | 1.6 | 0.2 | 0.5 | n.best.[c] | | 96.5 | 98 |
| 2 | B | 200 | 23.3 | 29.5 | 21.8 | 14.6 | 2.2 | 2.0 | 1.1 | 1.6 | 0.1 | Spur | 96.2 | 82 |
| 3 | B | 250 | 61.9 | 5.6 | 5.0 | 8.7 | 10.3 | 0.6 | 0.7 | 3.0 | 0.9 | 0.9 | 97.6 | 70 |
| 4 | A | 250 | 72.3 | 1.6 | 1.6 | 4.1 | 10.8 | 0.4 | 0.3 | 2.8 | n.best.[c] | | 93.9 | 43 |
| 5[a] | B | 200 | 52.4 | 20.6 | 13.9 | 3.3 | 6.0 | 0.7 | Spur | 0.6 | n.best.[c] | | 97.5 | 70 |
| 6[a] | B | 200 | 55.5 | 18.3 | 12.4 | 4.7 | 6.3 | 1.4 | Spur | 0.4 | <0.1 | Spur | 99.0 | 76 |

[a] Pyrolyse mit Stickstoff ( 50 ml/min ), Druck 0.9 - 1 Torr während der Pyrolyse.

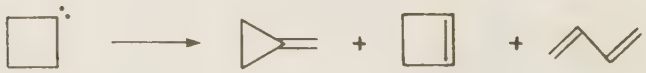
[b] Unter Einbeziehung von Benzol.

[c] Infolge Peaküberschneidung bei der gaschromatographischen Analyse kann die proz. Ausbeute nicht bestimmt werden.

### 3.3.4. Diskussion der Ergebnisse

Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53) und Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24)

Die Generierung des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24) soll die angesprochene Möglichkeit einer Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung zum Bicyclo[2.2.2]-oct-2-en-5-yliden (26) experimentell überprüfen. Eine solche Möglichkeit ist im Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53) nicht gegeben. Beide Systeme aber können Aufschluß über das Verhalten unsymmetrischer bicyclischer Cyclobutylidene geben. Ihre strukturelle Ähnlichkeit verspricht die gute Vergleichbarkeit der Produktspektren.
Kennzeichnend für das Verhalten von Cyclobutylidenen ist die Bildung von Ringverengungsprodukten.[1] Cyclobutyliden (54) reagiert unter Ringverengung zum Methylencyclopropan ( 80% ) und unter 1,2-Wasserstoffverschiebung zum Cyclobuten ( 18% ).[44] Das in geringen Mengen auftretende 1,3-Butadien wird als thermisches Folgeprodukt des Cyclobutens angesehen.



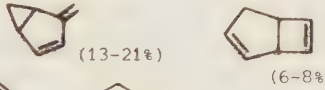
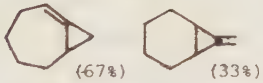
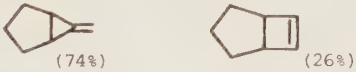
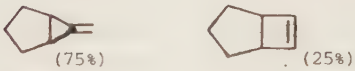
54

Kürzlich ist das Verhalten von Cyclobutylidenen auf der Basis von MINDO/3 Rechnungen untersucht worden.[45]
In Tabelle 4 sind Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen und 1,2-Wasserstoffverschiebungen einer Anzahl thermisch * erzeugter Cyclobutylidene zusammengestellt.

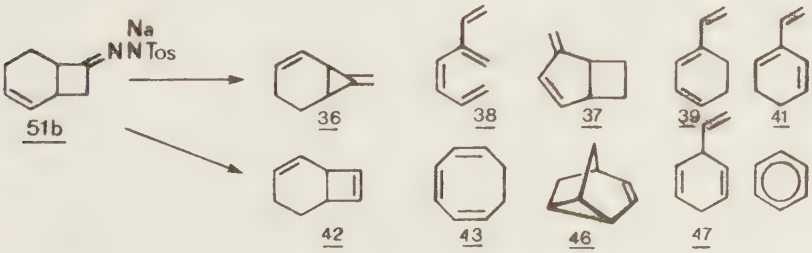
---

*Aus Natrium- bzw. Lithiumsalzen der entsprechenden Tosylhydrazone ( Zersetzungstemperaturen im Bereich von 120 - 200°C ).

Tabelle 4

| Cyclobutyliden | Produkte | Literatur |
|---|---|---|
| | (80%) (18%) (2%) | 44 |
| | (85%) (2%) (4%) | 14 |
| |  (13-21%) (6-8%) | 46,47 |
| |  (67%) (33%) | 48 |
| | (48%) (52%) | 48 |
| |  (74%) (26%) | 48 |
| |  (75%) (25%) | 49 |
| | (50%) (50%) | 50 |

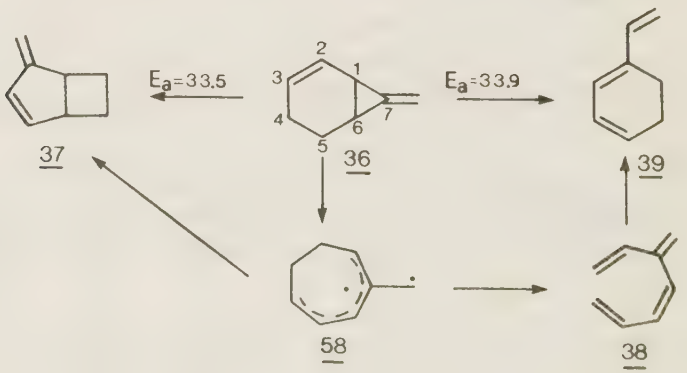
Im folgenden soll zuerst das reaktive Verhalten des Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-7-ylidens (53) diskutiert werden.
Die Pyrolyse des Natriumsalzes 51b bei 200°C liefert nachstehend abgebildetes Produktspektrum ( siehe Tab.3 ).



Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53) kann durch Cyclobutyliden-Methylencycopropan-Umlagerung zwei Ringverengungsprodukte liefern.

53 36 53 57

Bruch der C-1/C-8 Bindung ( "allylische Bindung" ) in 53 führt zu 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36), das als Hauptprodukt der Pyrolyse des Natriumsalzes 51b beobachtet wird. Bruch der C-1/C-6 Bindung ( "allylische Bindung" ) führt zum Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),5-dien (57). Auf dieses Produkt, das wir nicht direkt nachweisen konnten, wird bei der Diskussion des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) eingegangen. 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) lagert sich bereits unter den Pyrolysebedingungen teilweise zu 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) und 4-Methylenbicyclo[3.2.0]-hept-2-en (37) um. Billups et al.[32c] haben 36 in einem "stirred-flow-system" thermolysiert und folgende Aktivierungsenergien ( in kcal/mol ) für die Umlagerungen zu 37 und 39 bestimmt.




37 36 39 58 38

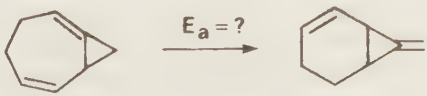
37 und 39 werden im Verhältnis 1.15 ±0.05 : 1 bei allen Temperaturen gebildet.[32c] Bei der Flow-Pyrolyse von 36 bei 330°C haben wir ebenfalls die Bildung von 37 und 39 im Verhältnis 1.06 : 1 beobachtet.

Bruch der C-1/C-6 Bindung in 36 führt zu Diradikal 58, dessen Bildung durch die Freisetzung der Spannungsenergie des Methylencyclopropans und dadurch Pentadienyl- bzw. Allylresonanzstabilisierung ( vinylsubstituiertes Trimethylenmethan )[32c] begünstigt wird. Radikalrekombination führt zum 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37). 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) erklären die Autoren[32c] über einen elektrocyclischen Ringschluß des intermediären, von ihnen jedoch nicht beobachteten 2-Vinylhexa-1,3,5-triens (38).

Cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) kann dagegen unter unseren Pyrolysebedingungen als thermolabile Flüssigkeit isoliert werden. Seine Struktur wird durch die spektroskopischen Daten und sein chemisches Verhalten zweifelsfrei belegt. Bei thermischer Belastung geht es in glatter Reaktion in 39 über.

Führt man die Pyrolyse von 36 unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen ( 0.003 Torr, Temperaturbereich ca. 170 - 225°C ) in einem "Flow-System" ( siehe S. 55 ) durch, so durchläuft cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) ein Konzentrationsmaximum. Die Lage des Maximums ist abhängig von den Pyrolysebedingungen.

Der Gesamtanteil der aus der Ringverengungsreaktion 53 → 36 resultierenden Produkte läßt sich demgemäß aus der Summe der Produkte 36 bis 39 bestimmen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß 36 auch aus 57 gebildet wird ( siehe auch S. 59 )




57 36

Insgesamt werden aus 53 durch die Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen ( bei einer Pyrolysetemperatur

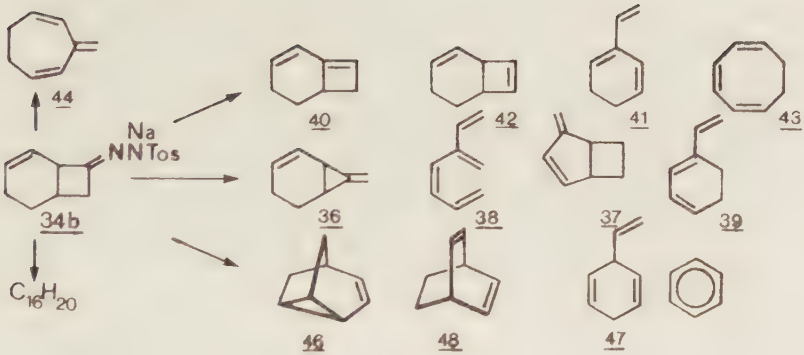
von 200°C ) 91% der Produkte gebildet.
Neben den Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen spielt die 1,2-Wasserstoffverschiebung nur eine untergeordnete Rolle ( 4 - 5% ). 53 ergibt das erwartete Bicyclo-[4.2.0]octa-2,7-dien (42).[34]

53 42

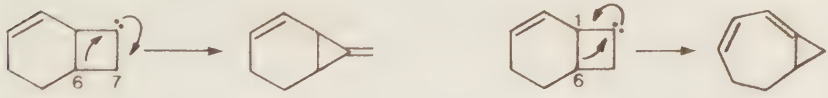
Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 200°C auf 250°C bewirkt eine Verdoppelung des Anteils der aus der 1,2-Wasserstoffwanderung resultierenden Produkte. Über die Größe der Aktivierungsenergie von 1,2-Wasserstoffwanderungen existieren theoretische Arbeiten. Schaefer erhält aufgrund von SCF-Berechnungen eine Aktivierungsbarriere von 5 - 8 kcal/mol für die Methylcarben-Ethylen-Umlagerung.[51]

Die in kleinen Mengen auftretenden Produkte Tricyclo-[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46), 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) und Benzol ( Summe 2% ) müssen als sekundäre thermische Folgeprodukte angesehen werden, deren Quelle vermutlich Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) oder Cycloocta-1,3,5-trien (43) ist.
Durch Pyrolyse unter Stickstoffzusatz wird die Entstehung von 46, 47 und Benzol weitgehend unterdrückt ( Summe 0.5% ). Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46) wird nur noch mit ≤ 0.1 Prozent gebildet.

Die Pyrolyse des Natriumsalzes 34b läßt eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen entstehen. Sie sind im umseitig abgebildeten Schema aufgeführt ( siehe Tab.1, S.13 ).



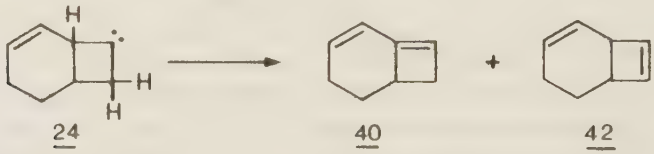

Ebenso wie Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53) vermag Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24) durch Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung zwei Ringverengungsprodukte zu liefern.




Durch Bruch der C-6/C-7 Bindung in 24 erhält man 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) . 7-Methylenbicyclo[4.1.0]-hept-2-en (36) ergibt wiederum die erwarteten Folgeprodukte 37, 38 und 39. Zusammen bilden die vier Produkte 24% des Pyrolysats ( bei 200°C ). Durch Bruch der C-1/C-6 Bindung ( "allylische Bindung" ) in 24 gelangt man zum Bicyclo[5.1.0]-octa-1(2),3-dien (56), welches von uns nicht isoliert werden konnte, sondern in Form dimerer Produkte nachgewiesen wird. Man isoliert bei der Pyrolyse des Natriumsalzes 34b eine Reihe von hochsiedenden Substanzen, deren Hauptprodukt Pentacyclo[8.6.0.0.$^{2,9}$0.$^{7,9}$0$^{10,12}$]hexadeca-3,14-dien (66a) ist. Zusammen mit zwei weiteren Substanzen bildet es eine Serie von Dimeren, die auch aus dem Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) entsteht. Eine detaillierte Diskussion er-

folgt auf S. 60. Beide Ringverengungsreaktionen ( s.o. ) tragen zu 24 - 42 Prozent zum Reaktionsgeschehen bei.

Durch 1,2-Verschiebung eines der geminalen Wasserstoffe in 24 entsteht das erwartete Bicyclo[4.2.0]oct-2,7-dien (42). Überraschenderweise findet im Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24) zusätzlich auch die 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffatoms zum Carbenzentrum statt. Dabei entsteht das gespannte Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40) in 3 - 6 Prozent ( siehe Tabelle 1 ).




24 40 42

Bislang wurde die Bildung derartiger Vierringverknüpfungen ( Doppelbindung im Vierring in Richtung zum Brückenkohlenstoff ) nur bei Ringerweiterungsreaktionen bicyclischer Cyclopropylcarbene beobachtet.[52] Eine mögliche Erklärung der Entstehung von 40 aus 24 liegt darin, daß aus einer günstigen Konformation heraus ein tertiäres, allylisches Wasserstoffatom unter Ausbildung einer 1,3-Butadieneinheit (⟶ Konjugation ) wandern kann. Das Verhältnis zwischen 42 und 40 schwankt zwischen 2 : 1 und 6 : 1 zugunsten des weniger gespannten Isomeren.
Die 1,2-Wasserstoffverschiebung im Cyclobutyliden 24 zeigt wie in 53 einen deutlichen Temperatureffekt.

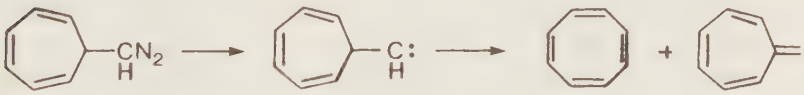
| Temp. | 42 | 43 | 40 | 41 | Σ 42 + 43 | Σ 40 + 41 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 200°C | 8.1 | 2.4 | 2.4 | 2.0 | 10.1 | 4.8 |
| 250°C | 24.3 | 1.7 | 5.7 | 2.2 | 26.0 | 7.9 |

Durch Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 200° auf 250°C wird der Anteil der aus der 1,2-Wasserstoffwanderung resultierenden Produkte verdoppelt. Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) ist die Quelle von Cycloocta-1,3,5-trien (43). 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) resultiert aus 40.

Hauptprodukt des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24) ist 3-Methylencyclohepta-1,4-dien (44).[35] Seine ausschließliche Bildung aus 24 zeigt, daß ein dem Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-yliden (53) nicht zugänglicher Reaktionsweg benutzt wird. Wir schlagen folgende Bildungsweise vor. Eine Vinylverschiebung in 24 zum Carbenzentrum führt zum hochgespannten 1,3-Dien 59. Diese Verbindung ist zu den klassischen Bredt-Verbindungen zu rechnen.[53,54]

24 59 44

Infolge der hohen Ringspannung * sollte die Öffnung des Cyclobutenrings leicht erfolgen und direkt 44[35] ergeben. Bisher wurden bis auf wenige Ausnahmen, wie etwa die des Cycloheptatrienylcarbens (60)[55], Vinylverschiebungen nur in den gespannten sog. "foiled methylenes"[21] ( siehe S.57 ) beobachtet.




60

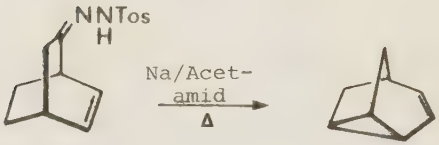
Das Reaktionsverhalten von 24 legt die Vermutung nahe, daß das Phänomen der Vinylverschiebung möglicherweise ein bevorzugtes Reaktionsprinzip der Allylcarbene darstellt.[57] Das resultierende hochgespannte 59 ist möglicherweise auch die Quelle der dimeren Produkte, die neben den Dimeren von 56 beobachtet werden.

---

* Die Ringspannung des in 59 strukturell enthaltenen Bicyclo[4.1.1]oct-1(7)-ens wurde mit 69.5 kcal/mol berechnet.[19]

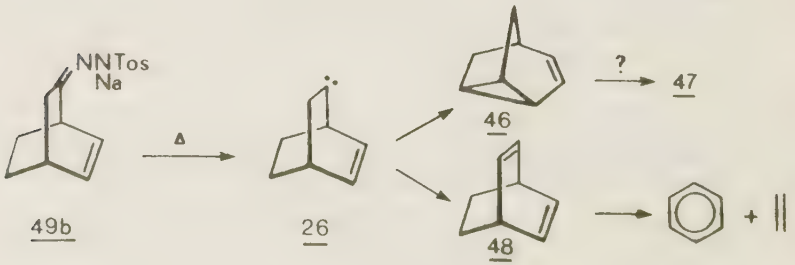
Die Prüfung der Frage, ob eine Umlagerung des Bicyclo[4.2.0]-oct-2-en-8-ylidens (24) mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung zum Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26) stattfindet, setzt die Kenntnis des reaktiven Verhaltens von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26) voraus. Nach Literaturangaben liefert die Zersetzung des Tosylhydrazons 49a in Acetamid in Gegenwart von Natriumacetamid ausschließlich Tricyclo[3.2.1.$O^{2,7}$]oct-3-en in 71% Ausbeute.[20]

24 26



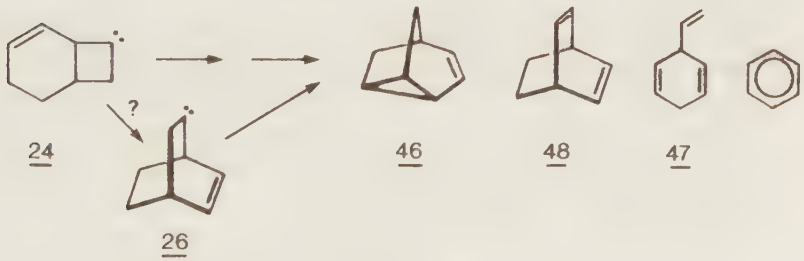

49a 46

Dagegen ergibt unsere Pyrolyse des trockenen Natriumsalzes 49b bei 250°C das Insertionsprodukt 46 mit 68%. Daneben erhalten wir 18.5% 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) ( siehe Tabelle 2 ). Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (48), das Produkt einer 1,2-Wasserstoffverschiebung in 26, wird nur zu 2.5% gebildet. Es zerfällt bereits unter den angewandten Pyrolysebedingungen teilweise in Benzol und Ethylen ( $E_a$ = 32.2 kcal/mol ).[58]




49b 26

Der Unterschied zu den Ergebnissen von Grob[20] kann in den unterschiedlichen Pyrolysebedingungen begründet liegen. Das polare Medium Acetamid soll die Bildung von Einschiebungsprodukten begünstigen[59] ( möglicherweise via kationische Zwischenstufen ). Durch die tiefere Zersetzungstemperatur wird das Auftreten von Folgeprodukten vermieden.
Unter den Zersetzungsprodukten des Natriumsalzes 34b lassen sich Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46) zu 0.4 - 0.8%, Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (48) mit ≤ 0.2% und 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) mit 0.4 - 2.4% nachweisen. Benzol entsteht in 0.5%.
Ausgehend von der Beobachtung dieser Produkte kann eine Umlagerung des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24) zum Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26) vermutet werden. Dabei muß ausgeschlossen werden, daß die genannten Produkte 46 bis 48 und Benzol keine thermischen Folgeprodukte anderer Kohlenwasserstoffe sind.




Ein Vergleich der Pyrolysen des Natriumsalzes 34b mit und ohne Stickstoffzusatz mit denen des Natriumsalzes 51b jeweils unter identischen Bedingungen ist in Tabelle 5 gegeben. Durch die Pyrolyse unter Stickstoffzusatz werden Folgeprodukte der primär gebildeten Verbindungen weitgehend unterdrückt. Tabelle 3 zeigt, daß die Substanzen 46 und 47 sowie Benzol auch ausgehend vom Natriumsalz 51b ( über Folgereaktionen primär gebildeter Kohlenwasserstoffe ) entstehen. Jedoch wird ihre Bildung in Gegenwart von Stickstoff drastisch vermindert.

Tabelle 5

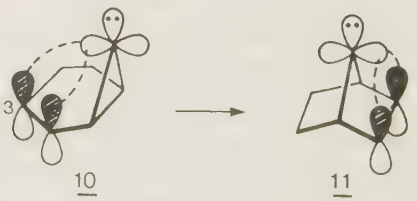
| | Temp. ±5 °C | 46 | 47 | 48 | ⬡ | Pyrolyse Nr. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 200 | 0.4 | 2.4 | 0.1 | 0.5 | 1 | |
| 34b | 200 | 0.6 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 4 | m.Stickstoff |
| | 200 | 0.1 | 1.6 | - | Spur | 2 | |
| 51b | 200 | < 0.1 | 0.4 | - | Spur | 6 | m.Stickstoff |

X = $NNTos^{\ominus}Na^{\oplus}$

Das Auftreten der Kohlenwasserstoffe 46, 47 und Benzol auch bei der Pyrolyse von 34b unter Stickstoffzusatz läßt die Vermutung zu, daß eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24) zum Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden (26) zu maximal 0.7 - 0.8% stattfindet.

Die konkurrierenden Reaktionen zur Carben-Carben-Umlagerung wie Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung, 1,2-Wasserstoff- und 1,2-Vinylverschiebung finden im Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24) stark bevorzugt statt. Das Reaktionsverhalten von 24 weicht extrem von dem des Norcarenylidens ( siehe S. 2 ) 10 ab.[10]

Wie Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen, ist der Abstand zwischen dem leeren p-Orbital des Carbens in 10 und 24 und dem p-Orbital der Doppelbindung an C-3, dem Endpunkt der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung, annähernd gleich.




10 11

Dem leeren p-Orbital des Carbens kann in den Umlagerungen eine unterstützende Wirkung bei der Bindungsbildung zugeschrieben werden.[4]
Im Endzustand der Umlagerung zeigt in 11 das leere p-Orbital des Carbens in die Mitte der Doppelbindung und sollte daher maximale Wechselwirkung mit den Doppelbindungsorbitalen aufweisen.[21]

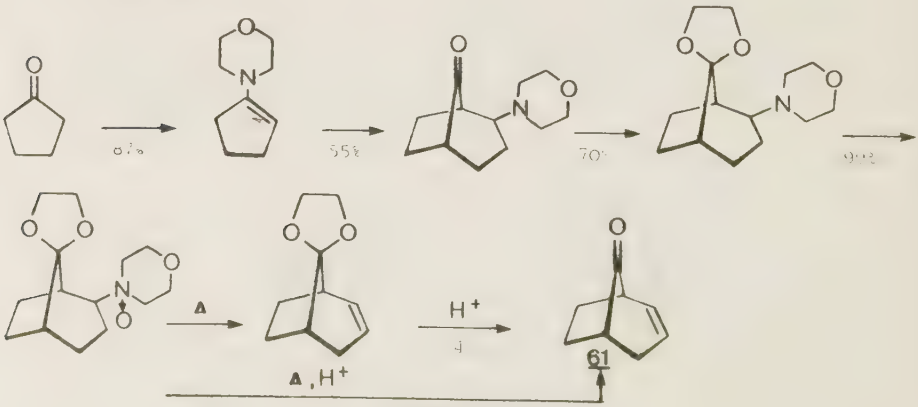
24 26

Die Situation im Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-yliden ist dagegen grundlegend anders.
Das leere p-Orbital des Carbenkohlenstoffs zeigt auf das Ende der Doppelbindung; die Wechselwirkung mit dem leeren p-Orbital ist schlecht. Die energetische Stabilisierung von 11 gegenüber 26 kann möglicherweise für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von 10 und 24 verantwortlich sein.

3.3.5. Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25)

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62)

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) ist nach der Methode von Erman und Kretschmar[25] durch Photolyse von Bicyclo[3.2.1]-oct-2-en-8-on (61) erhältlich. Die Darstellung von Bicyclo-[3.2.1]oct-2-en-8-on (61) erfolgt in Anlehnung an die von Foote und Woodward[60] beschriebene sechsstufige Synthese, wobei durch Modifizierung der Synthesebedingungen Ansätze bis 6 mol bei 12% Gesamtausbeute möglich wurden. Addition von Morpholin an Cyclopentanon liefert 1-N-Morpholinocyclo-pent-1-en in 87% Ausbeute. Nach Umsetzung mit Acrolein erhält man mit 55% Ausbeute 2-N-Morpholinobicyclo[3.2.1]oc-tan-8-on als gelbes Öl. Bei der Destillation treten durch Polymerisation Ausbeuteverluste auf. 8,8-Ethylendioxi-2-N-morpholinobicyclo[3.2.1]octan ist mit 70%, das entsprechende N-Oxid nach Umsetzung mit Wasserstoffperoxid mit 99% Ausbeute erhältlich. Pyrolytische Zersetzung des N-Oxids im Vakuum in Portionen von ca. 0.1 mol und anschließende Abspaltung der Ketalfunktion[61] liefert 25% Bicyclo[3.2.1]-octan-8-on (61) neben 15% 8,8-Ethylendioxibicyclo[3.2.1]-oct-2-en. Die Pyrolyse größerer Mengen N-Oxid ( 1 mol ) in einer Portion ist nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten an 61 möglich.



Bestrahlung von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on in Cyclohexan führt nach Literaturangaben zu einem photostationären Gleichgewicht von 2 : 1[25] zugunsten von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62).

61 62

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Meinwald und van Vuuren[62], die unter allen gewählten Bedingungen maximal nur 22% Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) finden. Als ausbeutemindernde Nebenreaktion tritt die Bildung von Bicyclo-[4.1.0]hept-2-en durch Eliminierung von CO auf. Zur Darstellung von 62 in präparativem Maßstab wird eine ca. 1% ige Lösung von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (61) in Pentan mit einer 1200 W Quecksilberhochdrucklampe 4.5 Stunden bestrahlt. Man erhält nach Destillation ein Gemisch ( 69% Ausbeute ) bestehend aus 24% Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62), 69% Ausgangsmaterial und 5% eines nicht näher identifizierten Aldehyds. Längere Bestrahlungszeiten führen zu einem zugunsten von 62 verbesserten Produktverhältnis bei gleichzeitiger Minderung der Gesamtausbeute auf 40%. Die Trennung der isomeren Ketone 61 und 62 ist nur durch präparative Gaschromatographie möglich und liefert Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) mit 11% Ausbeute bezogen auf eingesetztes 61. Die Reinheit des so gewonnenen Ketons beträgt 93 - 96%. Sie kann durch erneute Trennung auf ≥ 99.5% gesteigert werden. Für die Darstellung größerer Mengen Tosylhydrazon wird wegen der zeitraubenden GC-Trennung auf die erneute Reinigung verzichtet.

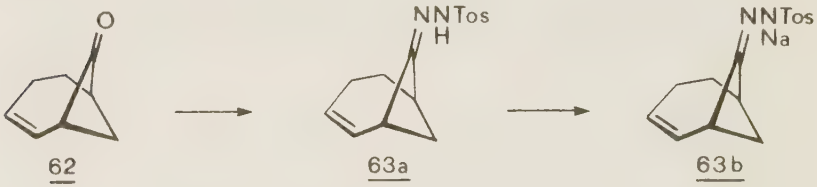
Die Ketalisierung der Ketone 61 und 62 aus der Photolyse ( Ausbeute 91% ) erlaubt eine vereinfachte gaschromatographische Trennung ( 92% rückisoliert ). Spaltung des isolierten Ketals 81 zu 62 erfolgt mit 80% Ausbeute. Die Gesamtausbeute beträgt 16% bezogen auf eingesetztes Bicyclo-[3.2.1]oct-2-en-8-on(61).

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a)

Umsetzung von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid liefert 82% Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a) als weißes Kristallpulver. Nach Umkristallisation erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 159 - 161°C. Die Struktur der Verbindung wird durch die spektroskopischen Daten belegt. Im IR-Spektrum können die erwarteten starken $\geq SO_2N$-Streckschwingungen[31] bei 1336 und 1165 $cm^{-1}$ beobachtet werden. Das $^1$H-NMR-Spektrum weist Ähnlichkeit mit dem des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ons auf. Bei 63a sind jedoch die Resonanzlagen der aliphatischen Protonen um 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben. Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a) ergibt eine korrekte Elementaranalyse.

Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b)

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a) wird mit Natriumhydridsuspension in 84% Ausbeute ( weißes Kristallpulver ) in das Natriumsalz überführt.




62 63a 63b

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25)

Die Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon bei 200°C und einem Druck von 0.02 Torr liefert bei rascher Zersetzung des Salzes nach Umkondensieren eine gelbe, intensiv riechende Flüssigkeit ( 69% ). Die gaschromatographische Analyse zeigt die Bildung eines komplexen Produktgemisches aus 11 Substanzen mit einem An-

Tabelle 6

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25)

| Nr. | App. | Temp. ±5 °C | 36 | 38 | 37 | 39 |  40 | 41 | 47 |  28 | $C_8H_{10}$ [b] (%) | isol.Ausb. (%) $C_8H_{10}$ | isol.Ausb. (%) $C_{16}H_{20}$ | ges.isol. Ausb. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1[a] | B | 200 | 41.2 | 7.5 | 6.0 | 2.9 | 16.7 | 9.3 | 0.3 | 12.8 | 96.7 | 56 | 21 | 77 |
| 2[a] | B | 200 | 43.1 | 6.5 | 4.4 | 2.6 | 22.6 | 1.5 | 1.0 | 13.2 | 94.9 | 64 | 14 | 78 |
| 3[a] | B | 205 | 40.4 | 7.8 | 8.9 | 5.1 | 11.4 | 12.4 | 0.2 | 11.9 | 98.1 | 68 | 17 | 85 |
| 4 | B | 200 | 34.3 | 7.9 | 5.0 | 7.0 | 21.0 | 7.1 | 0.8 | 10.0 | 93.1 | 69 | 11 | 80 |
| 5 | B | 200 | 34.4 | 10.4 | 6.6 | 6.3 | 20.8 | 4.7 | 0.6 | 9.7 | 93.5 | 61 | 14 | 75 |
| 6 | A | 300 | 39.1 | 5.0 | 3.8 | 4.0 | 21.0 | 5.8 | 1.1 | 13.0 | 92.8 | 57 | 26 | 84 |
| 7[a] | A | 300 | 42.5 | 6.5 | 5.2 | 4.0 | 19.2 | 7.9 | 0.6 | 10.2 | 96.1 | 56 | 17 | 73 |
| 8[c] | B | 200 | 43.2 | 10.9 | 8.3 | 1.6 | 18.1 | 5.1 | - | 9.6 | 96.8 | 48 | 10 | 58 |
| 9[a] | B | 200 | 30.4 | 8.4 | 5.1 | 5.5 | 20.6 | 5.1 | n.b. | 13.0 | 88.1 | n.b. | n.b. | n.b. |

[a] Reinheit des eingesetzten Natriumsalzes 97%.

[b] Zusätzlich werden Cycloocta-1,3,5-trien (43) und seine Valenzisomeren in 1.1 - 1.8% rel. Ausbeute gebildet.

[c] Pyrolyse mit Stickstoff ( 50 ml/min ), Druck 0.9 - 1 Torr während der Pyrolyse.

teil größer als 0.5 Prozent.
Auf dem Kühlfinger bzw. in der Spiralkühlfalle bleibt ein farbloser, schwerflüchtiger Rückstand zurück, der nach gaschromatographischer Analyse aus 4 Komponenten im Verhältnis 72 : 13 : 11 : 4 besteht. Das $^1$H-NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigt mehrere separierte Signalgruppen, von denen ein Multiplett bei $\delta$ = 0.35 - 0.55 und ein Singulett bei $\delta$ = 5.6 ppm besonders auffallen. Die Massenspektren ( GC/MS Kopplung ) mit m/e = 212 ( $C_{16}H_{20}$ ) deuten auf dimere Stukturen hin. Auf diese Substanzen wird später noch detailliert eingegangen.

Zur Identifizierung der Produkte wird eine größere Menge Natriumsalz 63b in zwei Portionen pyrolysiert ( Tabelle 6, Pyr. Nr. 3 ). Durch präparative Gaschromatographie können die Hauptkomponenten isoliert werden. Die Identifizierung der Substanzen erfolgt durch spektroskopische Methoden und Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten.

7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36), 4-Methylenbicyclo-[3.2.0]hept-2-en (37), cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38)

Das Hauptprodukt mit 30 - 42% ( relative Ausbeute ) aus der Zersetzung des Natriumsalzes 63b ist 7-Methylenbicyclo-[4.1.0]hept-2-en (36).
4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37) entsteht mit 4 - 8%, cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) mit 5 - 11% relativem Anteil. Beide Produkte sind, ähnlich wie bei den Pyrolysen der Salze 34b und 51b, Folgeprodukte des 7-Methylenbicyclo-[4.1.0]hept-2-ens (36). Die Bildung von cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) ist offenbar stark von den Pyrolysebedingungen abhängig.

1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39), 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41)

1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) und 2-Vinylcyclohexa-1,3-

dien (41) werden bei der präparativen Trennung des Pyrolysegemisches zusammen isoliert. Ihr relativer Anteil beträgt 3 - 7% bzw. 2 - 12%. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich des $^1$H-NMR-Spektrums [42] und durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben.[33]

Cycloocta-1,3,5-trien (43) und Valenzisomere

Cycloocta-1,3,5-trien (43) und seine Valenzisomere Cycloocta-1,3,6-trien und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien werden zusammen in 1 - 2% bei der Pyrolyse gebildet. Ihre Identifizierung erfolgt ausschließlich durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

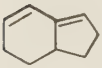
3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47)

3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) läßt sich nur gaschromatographisch nachweisen. Sein Anteil beträgt maximal 1.1% ( Durchschnitt 0.5% ). Bei 47 handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein thermisches Folgeprodukt.

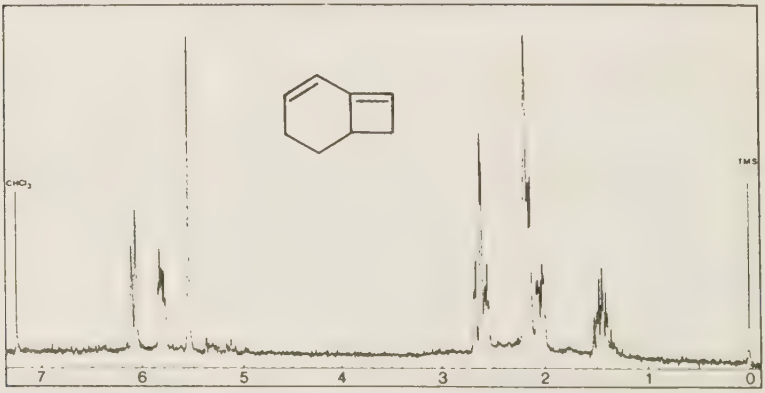
Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40)

Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40) ist eine farblose, intensiv riechende und sehr polymerisationsfreudige Substanz. Sie entsteht mit 11 - 22% relativem Anteil. Zur Isolierung muß durch zweimalige gaschromatographische Trennung des Pyrolysats bei T ≤ 50°C 40 separiert werden.
Das Massenspektrum des Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-diens (40) weist einen starken $M^+$-Peak ( m/e = 106 ) auf, das intensivste Bruchstück mit m/e = 91 ( $C_7H_7^+$ ) entsteht durch Abspaltung einer $CH_3$-Einheit.
Im UV-Spektrum der Verbindung tritt ein Absorptionsmaximum bei 240.0 nm ( lg ε 4.11, n-Hexan ) auf. Die Absorptionslage ähnelt der von anderen Bicyclen mit heteroannular konjugierten Doppelbindungen.

Tabelle 7

| Substanz | λ max | Lsgm. | Literatur |
|---|---|---|---|
| | 240 nm | n-Hexan | diese Arbeit |
|  | 237 nm | n. angegeben | 63 |
| | 247 nm | Pentan | 22 |

Das IR-Spektrum ist bandenarm.
Das $^{1}$H-NMR-Spektrum ( 250 MHz ) weist ein Integrationsverhältnis von 7 : 3 für den aliphatischen gegenüber dem olefinischen Teil des Spektrums auf. Auffällig sind die drei separierten Signalgruppen zwischen $\delta$ = 5.50 und 6.15 ppm, wobei das Singulett bei $\delta$ = 5.53 ppm dem olefinischen Cyclobutylproton ( H-8 ) zugeordnet wird. Die fehlende Kopplung zu den anderen Cyclobutylprotonen läßt sich durch die starre Konformation des Moleküls erklären.



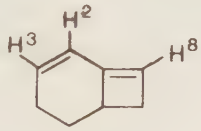

$^{1}$H-NMR-Spektrum des Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40)

Wie Betrachtungen an Molekülmodellen ( Prentice-Hall ) zeigen, ist der Winkel zwischen den olefinischen und den aliphatischen Cyclobutylprotonen annähernd 90°C. Nach der Kar-

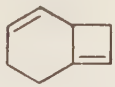
plus-Gleichung wird $J_{H,H}$, dann Null. In der Literatur lassen sich nur wenige Verbindungen finden, die eine vergleichbare Anordnung der Doppelbindung innerhalb eines annellierten Vierrings besitzen. Die $^1$H-NMR-Spektren des kürzlich beschriebenen Bicyclo[4.2.0]oct-6-ens (64) und des Bicyclo-[6.2.0]dec-8-ens (65) weisen für das olefinische Cyclobutylproton jeweils breite Singuletts bei $\delta$ = 5.4 bzw. $\delta$ = 5.6 ppm auf.[52]

64

65




40



79

Durch ein Entkopplungsexperiment wird in 40 die Zuordnung des Multipletts bei $\delta$ = 5.75 - 5.85 ppm ( 1H ) für das olefinische endständige Cyclohexylproton ( H-3 ) und des Pseudodubletts bei $\delta$ = 6.0 - 6.15 ppm ( 1H ) für das Cyclohexylproton H-2 gestützt.

Katalytische Hydrierung von Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40) mit Palladium/Aktivkohle liefert Bicyclo[4.2.0]octan, das durch Vergleich seiner gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen einer authentischen Probe identifiziert wird. Bei thermischer Belastung * erfolgt Ringöffnung des gespannten Cyclobutenrings ausschließlich zum 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41), dessen Identität durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität mit denen einer auf unabhängigem Weg synthetisierten Probe festgestellt wird. Eine Struktur wie etwa Bicyclo[4.2.0]octa-2,6(7)-dien (79) kann damit ausgeschlossen werden.

---

* So ergibt die Pyrolyse von 40 in einem "Flow-System" bei 205°C/0.9 Torr neben Ausgangsmaterial 62% 41.

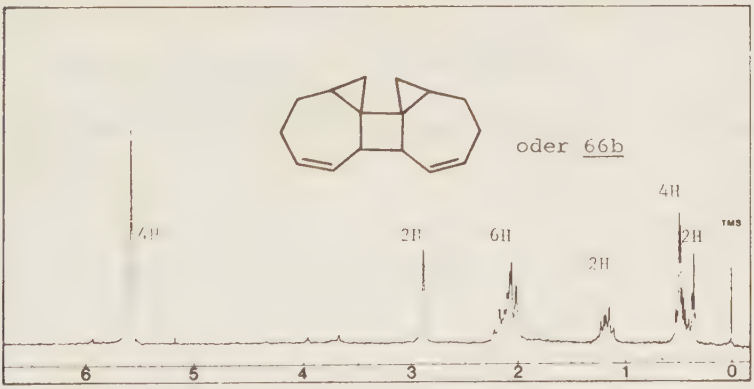
Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28)[22]

Die IR- und $^1$H-NMR-Daten des aus der Pyrolyse von 63b isolierten Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-diens (28) stimmen mit den Angaben in der Literatur[22] überein. Durch die intensive Signalgruppe bei $\delta$ = 6.2 ppm ist 28 auch im $^1$H-NMR-Spektrum des direkt erhaltenen Gesamtgemischs der Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b) erkennbar. Ein Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten auf Säulen unterschiedlicher Polarität zeigt die Identität der Substanz mit einer authentischen Probe ( siehe 11.3 ). Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) entsteht mit einem relativen Anteil von 9 - 10% bei Einsatz eines Ausgangsketons 62 mit einer Reinheit von ≥ 99.5 Prozent. Die gebildete Menge an 28 ist bemerkenswert unabhängig von den Pyrolysebedingungen und der übrigen Gemischzusammensetzung.
Die restlichen bei der Zersetzung von 63b entstehenden kleinen Komponenten ( Summe 2 - 4% ) bleiben unidentifiziert. Ihr Auftreten ist bei der Generierung der bereits erwähnten $C_8H_{10}$-Cyclobutylidene 24 und 53 ebenfalls beobachtbar und legt nahe, daß es sich jeweils um thermische Folgeprodukte aus den primär ( bzw. sekundär ) gebildeten Kohlenwasserstoffen handelt.

Dimere

Bei den Pyrolysen des Natriumsalzes von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b) isoliert man stets, wie bereits erwähnt, in wechselnder Menge ( 10 - 40%, als Ausbeute bezogen auf Monomere $C_8H_{10}$ ) eine farblose, schwerflüchtige Flüssigkeit, die nach gaschromatographischer Analyse aus vier Substanzen im Verhältnis 72 : 13 : 11 : 4 besteht. Durch GC/MS Kopplung kann für die drei Hauptkomponenten gezeigt werden, daß es sich um $C_{16}H_{20}$ Verbindungen (→ Dimere ) handelt. In den jeweils sehr ähnlichen Massenspektren dominiert die schrittweise Abspaltung von $CH_2$-Einhei-

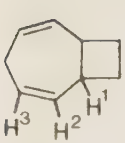
ten aus $M^+$ mit m/e = 212. Die Trennung des Gemischs durch Säulen- bzw. Dünnschichtchromatographie erweist sich als erfolglos. Durch mehrfache präparative Gaschromatographie ist die Hauptkomponente des Gemischs als wachsartiger Feststoff vom Schmelzpunkt 29 - 30°C rein darstellbar. Pyrolyse einer Lösung der vier Dimeren bei 200 - 205°C/$10^{-3}$ Torr liefert die Substanzen in nicht signifikant verändertem Verhältnis zurück. Eine gegenseitige Umwandlung der beobachteten Dimeren findet daher nicht statt. Jedoch kann bei der präparativen Gaschromatographie die Bildung einer sonst nur in Spuren auftretenden Komponente beobachtet werden.




$^1$H-NMR-Spektrum von 66a oder 66b.

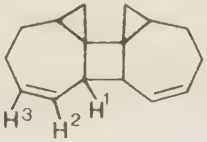
Das $^1$H-NMR-Spektrum ( 250 MHz ) der isolierten Hauptkomponente 66a weist sechs Signalgruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 4 : 2 : 6 : 2 : 4 auf. Die Protonenzahlverhältnisse deuten bereits auf eine symmetrische Struktur. Die Signalgruppe bei $\delta$ = 0.35 - 0.55 ppm wird den drei Cyclopropylprotonen eines dreifach substituierten Dreirings zugeordnet. Das breite Singulett bei $\delta$ = 2.90 ppm wird einem Brückenkopfproton in $\alpha$ - Position zu einer Doppelbindung zugewiesen, wodurch auch die Tieffeldverschiebung gegenüber der Normallage[31] eines allylischen Protons erklärbar ist.

Einen ähnlichen Wert von $\delta$ = 2.8 ppm findet man für die Brückenkopfprotonen im Bicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien (69).[64] Das Singulett bei $\delta$ = 5.58 ppm im Dimer 66a liegt im typischen Absorptionsbereich für olefinische Protonen. Die unerwartete Signalform bedeutet, daß die Kopplung zu benachbarten Protonen nicht vorhanden oder daß die Kopplungskonstante annähernd O Hz beträgt.[31] Molekülmodelle zeigen eine Anordnung der inneren Olefinprotonen zum tertiären Cyclobutylproton in einem 90°C Winkel. Verblüffenderweise findet man in Verbindungen mit ähnlichen Strukturelementen ( 70a,b )[65] wie in 66a ebenfalls Singuletts für die Signale olefinischer Protonen.



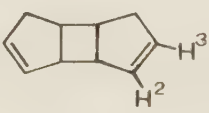

69

$H^1$ 2.80 (m)
$H^{2,3}$ 5.5 (m)
Lit.64



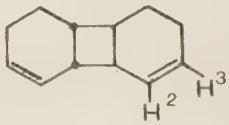

66a

$H^1$ 2.90 (br.s)
$H^{2,3}$ 5.58 (s)
d.A.




70a

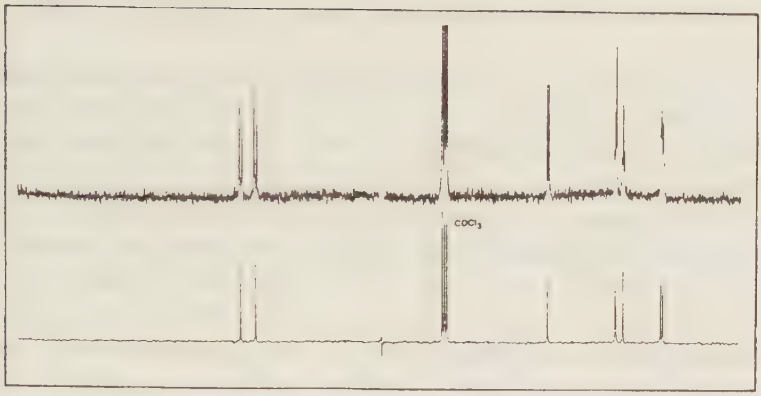
$H^{2,3}$ 5.70 (s)
Lit.65a




70b

$H^{2,3}$ 5.75 (br.s)
Lit.65b

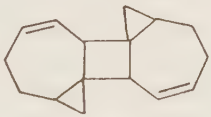
Einstrahlexperimente stützen im Falle von 66a die getroffenen Zuordnungen für die Cyclopropyl- und die benachbarten Siebenringprotonen. Das $^{13}$C-NMR-Spektrum[66] zeigt als Folge der Molekülsymmetrie nur acht Signale und schließt daher Strukturen aus, die nicht aus formalen [2 + 2]-Cycloadditionen entstanden sind. Die Signale bei $\delta$ = 17.2 ppm (t) und 17.8 ppm (d) deuten auf die Anwesenheit eines Cyclopropanrings. Der geforderten Stuktur entspricht das Auftreten des Signals bei $\delta$ = 30.2 ppm (s) für ein quartäres Kohlenstoffatom.
Die erhaltenen spektroskopischen Daten erlauben jedoch nicht die Unterscheidung zwischen Struktur 66a und 66b.




$^{13}$C-NMR-Spektrum des Dimeren 66a oder 66b

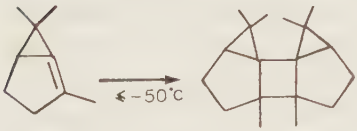
Vermutlich liegt eine Kopf-Kopf-Verknüpfung der beiden Molekülhälften vor.

66a

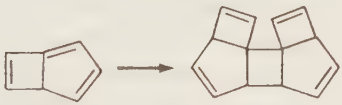


66b

Vergleichbare Verknüpfungen finden sich ebenfalls bei den Dimerisierungsreaktionen der Verbindungen 67[67,54] und 68[68].




67



68

Es kann weiterhin keine Entscheidung über cis- oder trans-Verknüpfung der Drei- und Siebenringe in 66a bzw 66b getroffen werden. Für die unidentifizierten Komponenten des $C_{16}H_{20}$-Gemisches liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um Stereoisomere von 66a und/oder 66b handelt.

Pyrolyse des Natriumsalzes 63b bei sehr niedrigem Druck

Die Verwendung einer Blitzpyrolyseapparatur mit Turbomolekularpumpe ( Apparatur A ) ermöglicht bei einem Druck von $10^{-4}$ Torr kurze Verweilzeiten[69] der Kohlenwasserstoffe in der beheizten Zone. Bei 200°C und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr erhält man in nur 24% Ausbeute flüchtige Kohlenwasserstoffe. Es werden keine Dimeren gefunden. Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 300°C, bei der die Zersetzung des Natriumsalzes sofort erfolgt, führt zu Gesamtausbeuten von 73 bzw. 84% ( siehe Tabelle,Pyr. Nr. 6,7 ). Die Produktzusammensetzung ist vergleichbar mit denen anderer Pyrolysen bei 200°C/ $10^{-2}$ Torr. Der Anteil an Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40) beträgt 19 bzw. 21%. Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) wird bei der Pyrolyse mit 10.2% gebildet und hat damit einen genau dem Durchschnitt aller durchgeführten Pyrolysen entsprechenden relativen Anteil. Die thermischen Folgeprodukte entstehen mit 20 - 24%.

Pyrolyse des Natriumsalzes 63b mit Stickstoff

Pyrolyse von 63b bei 200°C/0.9 - 1 Torr mit Stickstoff liefert in 58% Gesamtausbeute ein Substanzgemisch, in dem der Anteil von 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) nur unwesentlich von 34 auf 43% steigt. Der Gesamtanteil der thermischen Folgeprodukte bleibt überraschenderweise annähernd gleich. Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) entsteht mit 9.6 Prozent.

Abfangversuch mit Perfluorbut-2-in ( PFB )

Um intermediär auftretende gespannte Kohlenwasserstoffe als Perfluorbut-2-inaddukte zu isolieren,wird auf die am Kühlfinger befindliche Pyrolysatschicht PFB aufgedampft. Das entstehende Produktspektrum ist jedoch nahezu unverändert. Es treten die vier Dimeren in annähernd gleichem Verhältnis ( 77 : 8 : 9 : 6 ) auf. Lediglich zu 5 Prozent wird ein nicht näher identifiziertes Addukt gebildet.

### 3.3.6. Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (27)

#### Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71a)[22]

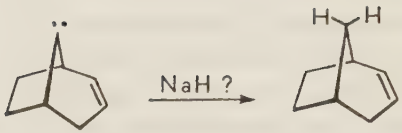
Ausgehend von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (61) wird Bicyclo-[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71a) in 84% Ausbeute in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 184 - 185°C ( Zersetzung ) erhalten. Die spektroskopischen Daten der Verbindung sind in Einklang mit der geforderten Struktur.[22]

#### Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71b)

Umsetzung von 71a mit Natriumhydridsuspension in Tetrahydrofuran liefert das Natriumsalz 71b ( 85% ).

#### Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (27)

Pyrolyse von 71b bei 200 - 210°C/$10^{-3}$ Torr in einer Blitzpyrolyseapparatur liefert nach Umkondensieren ein farbloses Substanzgemisch ( Apparatur B ) ( 93% ), das zu 97.1% aus Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) besteht. Das IR- und $^1$H-NMR-Spektrum sind identisch mit den in der Literatur beschriebenen Spektren.[22] Das Ergebnis der Pyrolyse entspricht vollkommen dem von Fickes und Rose[22], die bei der Zersetzung von 71a in Gegenwart von Natriummethanolat ( 2 Äquivalente ) in Diglyme 98% Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) und 2% einer unbekannten Nebenkomponente finden ( Gesamtausbeute 80 - 90% ). Die Verwendung von 4 Äquivalenten Base führt zur Bildung von 4% der unbekannten Verbindung. Wir haben deshalb in der Hoffnung, eine noch stärkere Anreicherung dieser Verbindung zu erreichen, das Natriumsalz 71b in Gegenwart eines siebenfachen Natriumhydridüberschusses bei 200°C/2 $10^{-3}$ Torr pyrolysiert. Die Anreicherung der unbekannten Nebenkomponente im Pyrolysat findet jedoch nicht statt. Es werden 88.4% Bicyclo[3.3.0]-octa-1,7-dien (28) und 8.1% Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (72)[70] gebildet. Die Bildung von 72 ( $C_8H_{12}$-Verbindung ) erfolgt vermutlich aus 27 durch Wasserstoffabstraktion aus dem in großem Überschuß vorhandenen Natriumhydrid.




27 72

Tabelle 8

Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (27)

| Nr. | App. | Temp. ±5 °C | 28 | 72 | ? | $\Sigma C_8H_{10}$ | gesamte isol. Ausbeute (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | B | 200 | 97.1 | - | 1.5 | 98.6 | 93 |
| 2 | A | 205 | 98.1 | - | 1.2 | 99.3 | 70 |
| 3 | A | 205 | 98.4 | - | 1.1 | 99.5 | 86 |
| 4[a] | B | 200 | 88.4 | 8.1 | 0.8 | 97.3[b] | 77 |

[a] Verwendung eines 7-fachen Überschusses Natriumhydrid.

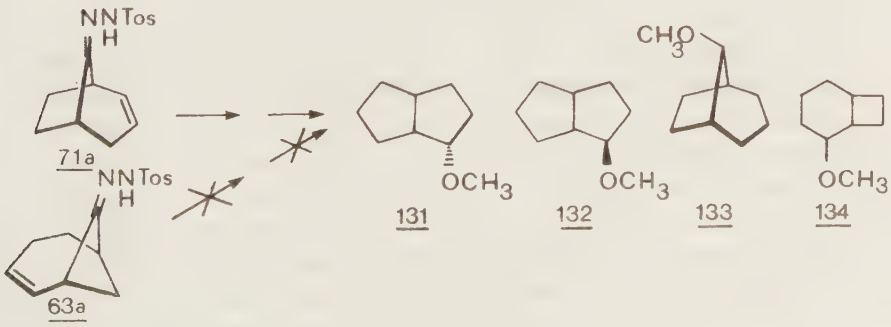
[b] Unter Einbeziehung von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (72).

Desaminierung des Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazons (71a) [71]

Zur Klärung der Frage, ob bei der Umlagerung des Cyclobutylidens 25 zu 27 und weiter zu 28 kationische Zwischenstufen[72] durchlaufen werden, soll durch eine Generierung des Bicyclo-[3.2.1]oct-2-en-8-ylkations (73) und des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylkations (74) geprüft werden, ob aus 73 bzw. 74 eine signifikante Bildung des Bicyclo[3.3.0]octankohlenstoffgerüsts stattfindet.

Eine orientierende Photolyse von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71a) in Methanol in Gegenwart von Natriummethanolat und nachfolgende Hydrierung des Produktgemischs über Platin/Aktivkohle liefert ein Gemisch von 10 Substanzen. Neben Spuren endo-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (131) sind 14.6% exo-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (132) enthalten. Weitere Hauptprodukte der photolytischen Desaminierung sind exo-2-Methoxybicyclo[4.2.0]octan ( 21% ) und anti-8-Methoxybicyclo[3.2.1]octan ( 19% ). LeBel und Spurlock[61] finden bei der Acetolyse des syn- und anti-Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-tosylats die Bildung des [3.3.0]- Kohlenstoffgerüsts zu etwa 30%.

Wir haben die Strukturaufklärung weiterer Komponenten nicht angestrebt, da lediglich ein Interesse an den Ethern 131 und 132 bestand.



Desaminierung des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazons (63a)

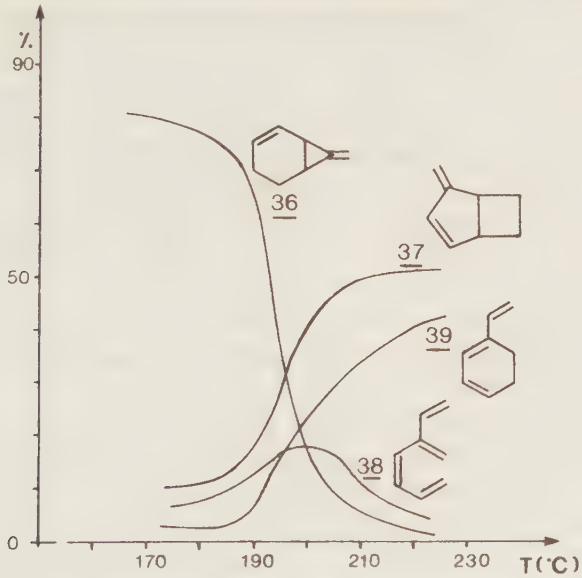
Photolyse von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a) unter identischen Bedingungen ( siehe 71a ) und anschliessende Hydrierung des Produktgemisches liefern ein Gemisch von 7 Substanzen. Keine der Hauptsubstanzen ist identisch mit einer Substanz aus der Photolyse und Hydrierung von 71a. Die Bildung von 2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan mit ca. 1% relativem Anteil rührt von einer Verunreinigung des eingesetzten Tosylhydrazons 63a mit 71a ( ca. 3% ) her.

### 3.3.7. Pyrolysen zur Stabilitätsüberprüfung der gebildeten Olefine

Um das thermische Verhalten der in den Pyrolysen gebildeten Kohlenwasserstoffe kennenzulernen, werden sämtliche identifizierten Produkte in reiner Form oder in verdünnter Lösung pyrolysiert. Man erwartet daraus zum einen Aufschluß über das thermische Verhalten neuer Produkte und zum anderen die Klärung der Frage, ob Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) als thermisches Folgeprodukt irgendeines gebildeten Kohlenwasserstoffs anzusehen ist. Durch geeignete Wahl von Versuchsbedingungen wird eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Pyrolyse der festen Natriumsalze mit den Pyrolysen der flüssigen Kohlenwasserstoffe angestrebt ( siehe S.66 ). Sämtliche Pyrolysen werden in einem 70 cm langen Quarzrohr durchgeführt. Das Rohr ist auf einer Länge von 30 cm beheizt. Es kann mit oder ohne Füllung aus Quarzringen betrieben werden. Die Substanzen werden durch ein Septum in das senkrecht stehende Rohr gespritzt und anschließend in einer Kühlfalle aufgefangen. Druck und Temperatur werden mit Hilfe des Testsystems 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36)[32] so eingestellt, daß Ausgangsmaterial und Folgeprodukte in vergleichbaren Verhältnissen vorhanden sind, wie sie auch bei "Salzpyrolysen" ( $200^{\circ}C/10^{-2}$ - $10^{-3}$ Torr ) entstehen.

Zumeist werden die Kohlenwasserstoffe im mit Quarzringen gefüllten Rohr bei 200 - 210°C und $10^{-1}$ - $10^{-3}$ Torr pyrolisiert. Die genauen Bedingungen sind im experimentellen Teil angegeben.

7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) wird im Temperaturintervall von 170 - 225°C und $2 \cdot 10^{-3}$ Torr pyrolysiert. Man isoliert in 55 - 97% Ausbeute ein Produktgemisch, dessen Analyse durch Gaschromatographie erfolgt. Die Zersetzung von 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) zu seinen thermischen Folgeprodukten in Abhängigkeit von der Temperatur ist in der graphischen Darstellung gezeigt.




Danach kann das erstmalig von uns hergestellte cis-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) in größter Menge bei 200°C gewonnen werden. Erwartungsgemäß wird 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37) nach der Pyrolyse bei 200°C unverändert zurückgewonnen, 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) bleibt zu 98% erhalten. Beide Substanzen sind Endprodukte der statischen Thermolyse von 36 bei 126 - 186°C[32a,c] bzw. der Flow-Thermolyse bei 330°C ( siehe 12.1. )

Cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) ergibt bei 205°C/0.9 Torr

ca. 45% 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) neben 55% Ausgangsmaterial.

Die Pyrolyse von Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) und Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40) zu 1,3,5-Cyclooctatrien bzw. 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) wurde bereits beschrieben ( siehe S.22 und S.24 ). 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) bleibt bei 205°C/0.9 Torr weitgehend unverändert. Ergänzende Versuche bei höheren Temperaturen ( > 400°C ) zeigen, daß teilweise Umwandlung zum 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) stattfindet.

Cycloocta-1,3,5- bzw. 1,3,6-trien liegen teilweise bereits vor der Pyrolyse als Gleichgewichtsgemisch der Isomeren vor.[73] Ein Gemisch aus 79% Cycloocta-1,3,5-trien (43) und 19% Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (43c) ( GC Analyse ) wird bei 200 - 210°C/$5 \cdot 10^{-3}$ Torr pyrolysiert. Man isoliert in 88% Ausbeute ein Gemisch aus 78% 43 und 20% 43c.

Bei höherer Temperatur ( 500°C ) entsteht ein vollkommen anderes Produktspektrum. Hauptprodukt ist 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) ( 59% ) neben 13% 41 und 13% Benzol. 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) und Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46) sind in kleinen Ausbeuten enthalten ( Σ 6 - 8% ) und können durch präparative Gaschromatographie abgetrennt werden ( siehe 12.3. ).

Cycloocta-1,3,6-trien (43b) reagiert bei 200 - 210°C zu Cycloocta-1,3,5-trien (43) und zum valenzisomeren Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (43c) ( Summe 12% ).

Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) bleibt während der Pyrolyse ( 200°C ) vollständig erhalten und wird zu 100% rückisoliert. Das Ergebnis steht in Einklang mit der Beobachtung, daß bei der Pyrolyse des Natriumsalzes 71b außer 2% Nebenprodukten nur 28 entsteht.[22]

Die Pyrolyseergebnisse zeigen, daß sich keiner der gebildeten und identifizierten Kohlenwasserstoffe aus Bicyclo[4.1.1]-oct-2-en-7-yliden (25) zum Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) umlagert.

### 3.3.8. Diskussion der Ergebnisse

#### Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25)

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) besitzt mehrere strukturelle Untereinheiten, die in ihrer Kombination prinzipiell verschiedene Reaktionswege möglich machen.
Das Vierringsystem erlaubt den Ablauf der typischen Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung.[45] Die Einbindung in ein bicyclisches System dürfte die 1,2-Wasserstoffverschiebung wegen der dann erfolgenden Bildung eines hochgespannten Brückenkopfolefins sowie die intramolekulare Addition an die Doppelbindung ausschließen.

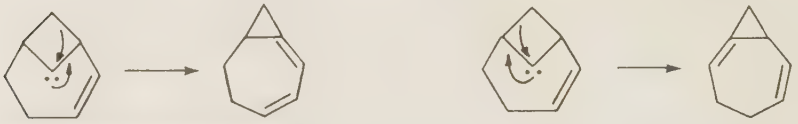
25 59 59 44

Infolgedessen werden mögliche Endprodukte der 1,2-Wasserstoffverschiebung und nachfolgender Cyclobuten-Ringöffnung wie 44 nicht gefunden. Damit ist 25 ein Mitglied der sogenannten "foiled methylenes".[21]
Das Hauptinteresse an Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) rührt jedoch daher, daß 25 eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung eingehen kann, da es eine 2-Vinylcyclobutylideneinheit[14] in günstiger Konformation enthält. Im folgenden sollen die experimentellen Daten im Licht dieser Möglichkeiten diskutiert werden.
Die Produkte aus der Pyrolyse des Natriumsalzes 63b sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

2-Vinylcyclobutyliden (17), das erste monocyclische, monosubstituierte Cyclobutyliden, reagiert bei 200°C/$10^{-3}$ Torr zu Allylidencyclopropan (19) und zu Vinylmethylencyclopropan (20) im Verhältnis 5 : 1.[14]

17 19 20

In diesem Zahlenwert sind thermische Folgeprodukte, die aus 19 und 20 resultieren, bereits berücksichtigt. 1-Vinylcyclobut-1-en, das Produkt einer 1,2-Wasserstoffverschiebung, spielt nur eine untergeordnete Rolle.
Bei Ablauf der Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung im Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) sollten durch die unterschiedlichen Ringverengungsmöglichkeiten Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),3-dien (56) und Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),5-dien (57) entstehen, wobei die Bildung von 56 in Analogie zur Reaktionsweise des 2-Vinylcyclobutylidens (17) begünstigt sein sollte ( Bruch einer "allylischen Bindung" ).

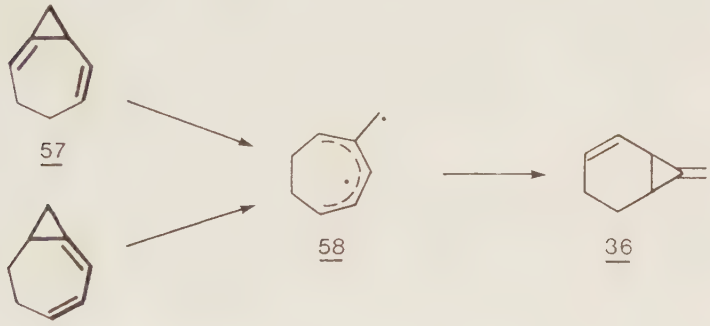


25 56 25 57

Beide Kohlenwasserstoffe werden jedoch nicht isoliert. Das Hauptprodukt der Reaktion ist 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36), das nicht direkt aus 25 entstehen kann.
Billups et al.[32c] beobachten bei der Umsetzung von 8,8-Dichlorbicyclo[5.1.0]octan mit Kalium-t-butanolat in Dimethylsulfoxid bei 15 - 25°C anstelle der erwarteten Bildung von Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),5-dien (57) die ausschließliche Entstehung von 36.

57 36

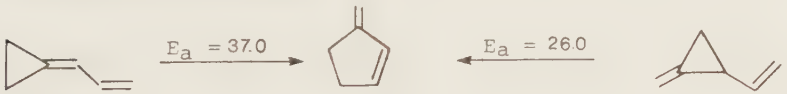
Sie folgern daraus, daß Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),5-dien (57) bereits bei T < 25°C eine Methylencyclopropan-Umlagerung zum stabileren 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) eingeht.
Dagegen sind Versuche, das Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),3-dien (56) darzustellen, unseres Wissens bisher noch nicht unternommen worden. 56 steht die gleiche Reaktionsmöglichkeit via Diradikal 58 zum 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) offen.



57 58 36

56

56 und 57 müssen daher als Quelle für 36 angesehen werden. Da die bicyclischen Verbindungen 56 und 57 im Vergleich zu den monocyclischen Systemen 19 und 20 eine höhere Spannungsenergie[54] aufweisen dürften, kann man annehmen, daß die Umlagerungen von 56 und 57 niedrigere als die für 19 und 20 bestimmten Aktivierungsenergien[74,75] benötigen.

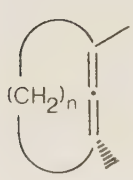


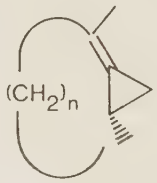

19 20

( Aktivierungsenergien in kcal/mol )

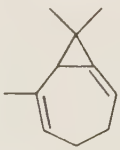
Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),5-dien (57) wird ausgehend von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) vermutlich in geringerem Maße als 56 gebildet ( Analogie zu 17 → 19, 20 ). Zudem sollte es leichter als 56 zu thermischen Folgeprodukten reagieren.

Köbrich[54a] spricht überbrückten Methylencyclopropanen Eigenschaften wie den klassischen Bredt-Verbindungen zu[53], da bei genügend kurzer Methylenbrücke Verdrillung der Doppelbindung und Pyramidalisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome auftreten. Formal stellen die überbrückten Methylencyclopropane cyclopropanierte cyclische Allene dar. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß Bicyclo[5.1.0]-oct-1(2)-en (75) bis zu Temperaturen von ca. 120°C stabil ist.[48] Köbrich[54,76] berichtet, daß 76, das gegenüber 57 über drei zusätzliche Methylsubstituenten verfügt, sogar bei 90°C im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann! Bicyclo[4.1.0]hept-1-en (77a) isomerisiert direkt unter den Generierungsbedingungen[48,49] ( T ≤ 160°C ) ( siehe auch Tabelle 4 auf S.27 ). 77b dimerisiert bereits bei -50°C.



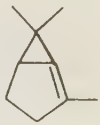



75



76

77a

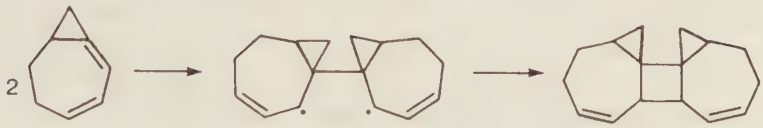


77b

Ein Versuch, 56 oder 57 mit Perfluorbut-2-in abzufangen, blieb bislang erfolglos.

Die Bildung des Dimerengemisches im Verhältnis 72 : 13 : 11 : 4 bei der Pyrolyse von 63b weist dagegen darauf hin, daß intermediär gespannte Olefine auftreten, die leicht zu dimeren Verbindungen abreagieren können. Die spektroskopischen Daten des überwiegend gebildeten Dimeren erlauben zwar nicht die Unterscheidung zwischen den möglichen Strukturen 66a und 66b, sie zeigen aber, daß Bicyclo[5.1.0]octa-

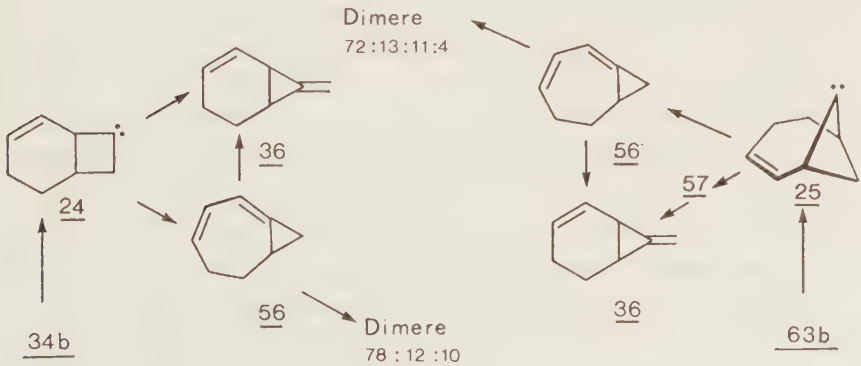
1(2),3-dien (56) die Quelle der Dimeren 66 ist.



56 78 66a

Von den möglichen Verknüpfungs-Kombinationen wird bei nicht-konzertierter Bildung von 66a nur für den Fall der Kopf-Kopf-Anordnung ein Diradikal durchlaufen, das eine zweifache Allylstabilisierung aufweist.

Die stärkste Stütze findet die oben genannte Interpretation der Dimerenbildung im Auftreten der Dimeren bei der Zersetzung des Natriumsalzes 34b. Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-yliden (24) besitzt, wie bereits erwähnt, ebenfalls zwei Möglichkeiten zur Ringverengung, wobei 7-Methylenbicyclo[4.1.0]-hept-2-en (36) und Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),3-dien (56), nicht aber Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),5-dien (57) direkt gebildet werden können.

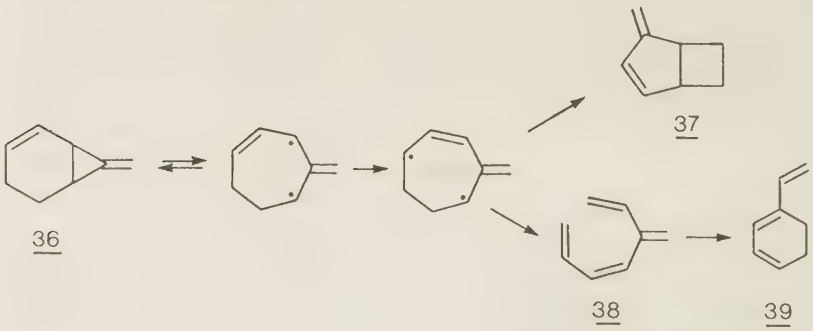



Die Dimerisierung von 56 führt zu einem Dimerengemisch in annähernd gleichem Verhältnis ( 78 : 12 : 10 )* wie aus 25

* Im Falle des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24) können infolge von Peaküberschneidungen bei der gaschromatographischen Analyse nur drei Dimere nachgewiesen werden.

beobachtet wird. Damit erscheint sicher, daß die zwei bzw. drei Dimeren, deren Struktur bislang unaufgeklärt ist, aus 56 stammen und "Verknüpfungsisomere" von 66a sind. Bicyclo-[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) reagiert also durch Cylobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung zu Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),3-dien (56) ab. 56 kann zu 7-Methylenbicyclo[4.1.0]-hept-2-en (36) umlagern.

Die Umwandlung von 36 wurde kürzlich von Billups et al.[52c] unter den Bedingungen der statischen Pyrolyse im Temperaturbereich zwischen 126.1 und 182.2°C durchgeführt. Während 36 unter diesen Bedingungen mit nahezu gleicher Reaktionsgeschwindigkeit zu 37 und 39 abreagiert, konnte das für die Entstehung von 39 verantwortliche 2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) nicht isoliert werden.



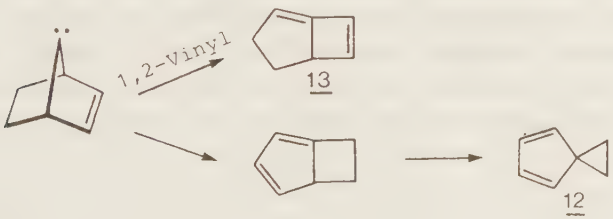

Es gelingt jedoch mit Hilfe der Blitzpyrolysetechnik - ausgehend sowohl von 36 als auch von den Natriumsalzen 34b, 51b und 63b - 2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) zu isolieren und zu charakterisieren. Die spektralen Daten stimmen mit dem Strukturvorschlag 38 überein. Die Hydrierung von 38 liefert 3-Methylheptan.

Der Gesamtanteil der Produkte, der aus Ringverengungsreaktionen des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) resultiert, beträgt 49 - 59% ( 200°C, absolute Ausbeute ) ( 55 - 62%, relative Ausbeute, nur Monomere $C_8H_{10}$ ).

Der Begriff "foiled methylenes" wurde von Gleiter und Hoffmann[21] geprägt, um das ungewöhnliche Reaktionsverhalten bicyclischer Allylcarbene, wie etwa von Norbornenyliden[10] und Norbornadienyliden[77], zu erklären. Es wird eine spezielle nichtklassische Stabilisierung durch die Doppelbindung angenommen, wie sie auch bei den entsprechenden Carbeniumionen diskutiert wird. Reaktionsmöglichkeiten wie 1,2-Wasserstoffverschiebung oder intramolekulare Addition an die Doppelbindung sind den "foiled methylenes" wegen der resultierenden hohen Molekülspannung nicht möglich. In vielen Fällen[57] reagieren sie unter 1,2-Vinylverschiebung. In Systemen, wo Vinyl- und Alkylverschiebung miteinander konkurrieren können, ist die Vinylverschiebung bevorzugt.[57]
Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) stellt ein bislang unbekanntes bicyclisches Allylcarben dar. 1,2-Verschiebung der Vinylgruppe führt zum gespannten Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40).

25 40

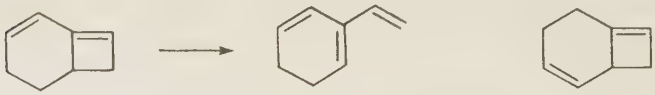
Analoges Verhalten zeigt Norbornenyliden, wo durch Vinylverschiebung das gespannte Bicyclo[3.2.0]hepta-1(2),6-dien (13) in 67% Ausbeute entsteht.[10]




13 12

Die ungewöhnliche Anordnung der Vierringdoppelbindung in 40 zum Brückenkopf bedingt eine erhöhte Ringspannung.

Eine Vorstellung von der Größenordnung der zusätzlichen Spannung, die durch die Lage der Doppelbindung in das bicyclische Kohlenstoffgerüst gebracht wird, gewinnt man durch Vergleich der berechneten Spannungsenergien von Bicyclo[3.2.0]-heptan ( 32.8 kcal/mol )[19] und Bicyclo[3.2.0]hept-1(7)-en ( 49.6 kcal/mol )[19]. Die Differenz von 16.8 kcal/mol sollte in etwa der Differenz der Ringspannung des Bicyclo[4.2.0]-octans ( 29.0 kcal/mol )[78] und des Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-diens (40) entsprechen. Damit ergibt sich für 40 eine Ringspannung von ca. 48 kcal/mol ( siehe Anhang S. 157 ).
Bei thermischer Belastung reagiert Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40) ausschließlich zu 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41). Unter den Bedingungen der Blitzpyrolyse ( Apparatur A ) erhält man dagegen aus 63b bis zu 22% 40 und nur 1% 41 .



40 41 79

Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),4-dien (79), das Endprodukt der Alkylverschiebung ( Bindungsbruch C-5/C-6 ) im Bicyclo-[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25), kann nicht nachgewiesen werden. Der indirekte Nachweis über sein zu erwartendes thermisches Folgeprodukt 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) gelingt nicht, da 39 bereits als Endprodukt der Zersetzung des 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-ens (36) im Pyrolysat enthalten ist. Wie die Pyrolysen des Natriumsalzes 63b mit Stickstoff zeigen, entsteht nur 1.6% 39 bei gleichzeitig größtem Anteil der identifizierten Monomeren. 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien wird also fast ausschließlich aus 38 ( bzw. 36 ) gebildet.

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) ist ein Cyclobutyliden, dessen Geometrie und Reaktivität durch die Einbindung in das bicyclische Kohlenstoffgerüst bestimmt ist. Die Verwandtschaft zum Stammsystem 2-Vinylcyclobutyliden (17) und

zum Norcar-2-en-7-yliden (10) geht aus der nachstehenden Abbildung hervor.

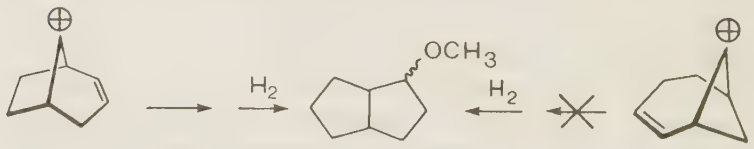
25 17 10 2a

Norcar-2-en-7-yliden (10) lagert sich ausschließlich unter Bruch der C-1/C-7-Bindung zum 7-Norbornenyliden um.[2] Bruch der C-1/C-7-Bindung im Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) und Wanderung der Carbenkohlenstoffs führen zu Bicyclo[3.2.1]-oct-2-en-8-yliden (27). Die Kenntnis der Produkte, die aus 27 resultieren, ermöglicht die Beurteilung der Frage, ob die Umlagerung 25 → 27 abläuft.

25 27 27 25

Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (27), generiert durch Pyrolyse des entsprechenden Natriumsalzes, liefert als nahezu ausschließliches Produkt Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28). Seine Bildung entspricht dem typischen Verhalten eines "foiled methylene "[21], d.h. unter 1,2-Vinylverschiebung zum Carbenzentrum abzureagieren. Die Ergebnisse der Pyrolyse des Natriumsalzes 71b unter unseren Bedingungen entsprechen detailgenau den Ergebnissen von Fickes und Rose.[22] Die Identifizierung von Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) unter den Produkten des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) mit einem Anteil von 10% deutet bereits darauf hin, 28 als Endprodukt der Carben-Carben-Umlagerung 25 → 27 anzusehen. Darüberhinaus kann durch umfangreiche Pyrolyseversuche, bei

denen die Bedingungen nachgeahmt werden, die denen der Salzpyrolysen entsprechen, ausgeschlossen werden, daß 28 Endprodukt einer thermischen Umlagerung eines der anderen Produkte aus 25 ist. Die Vergleichbarkeit der Pyrolysemethoden ist allerdings insofern eingeschränkt, als einmal ein Feststoff auf der heißen Glasoberfläche des Pyrolysekolbens zersetzt wird, zum anderen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase ein beheiztes Rohr mit Quarzringen passieren müssen. Gegen die Vermutung, daß 28 ein thermisches Folgeprodukt ist, spricht, daß sein relativer Anteil von den Pyrolysebedingungen unabhängig ist. Alle anderen Folgeprodukte können durch kurze Kontaktzeiten ( Apparatur A ) oder Stickstoffzusatz ( siehe Tabelle 6 ) gegenüber den Primärprodukten zurückgedrängt werden. Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) dagegen wird konstant mit 9.9 ± 0.3% gebildet.
Das Auftreten kationischer Zwischenstufen[72], die ihrerseits die Umlagerung des bicyclischen [4.1.1]-Systems in das [3.3.0]-System bewirken könnten, wird durch die Generierung des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylkations (74) und des Bicyclo[3.2.1]-oct-2-en-8-ylkations (73) ausgeschlossen.




73 131 132 74

Aus dem Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ylkation (73) gelangt man nach Hydrierung der entstandenen Methoxyverbindungen zu ca. 15% 2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan ( 131, 132 ). Dagegen findet sich unter den aus dem Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylkation (74) resultierenden Verbindungen nach der Hydrierung kein 2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan. Die Bildung des [3.3.0]-Ringsystems erfolgt aus dem Kation 73, nicht aber aus 74. Es ist daher unwahrscheinlich, daß eine Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yl--Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ylkation-Umlagerung zur

Bildung des Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-diens (28) führt.

Die Abschätzung der Bildungsenthalpien der Cyclobutylidene 24 und 25 und des Stammsystems 2-Vinylcyclobutyliden 17 mit Benson-Inkrementen ist mit den auf S.157 genannten Schwierigkeiten behaftet. Im Falle des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) wird bei der Umlagerung zum Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (27) die Ringspannung um mindestens ca. 24 kcal/mol abgebaut ( siehe Anhang S.157 ).

Zusammenfassend betrachtet ist das Reaktionsverhalten des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) durch drei konkurrierende Prozesse gekennzeichnet. Die Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Ringverengung findet zu ca. 65% statt. Die 1,2-Vinylverschiebung ist zu ca. 25% am Reaktionsgeschehen beteiligt. Die Bildung von Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) zu ca. 10% ist im Einklang mit einer neuen Carben-Carben-Umlagerung 25 → 27.
Vinylcyclobutylidene können demnach wie die Vinylcyclopropylidene eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Alkylverschiebung eingehen. Allerdings überwiegen auch in dem hier untersuchten System die konkurrierenden Reaktionen.

### 3.3.9. Synthese von Vergleichssubstanzen

**2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41)**[42]

Oxidation von Cyclohexen mit Chrom(VI)-oxid[79] liefert Cyclohexen-3-on ( 12% ), welches mit Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran zu 1-Hydroxy-1-vinylcyclohex-2-en ( 58% ) umgesetzt wird. Die Dehydratisierung über Glasringe gelingt im Gegensatz zu Literaturangaben[42] nicht. Reaktion mit Methyltriphenoxyphosphoniumiodid[80] in Hexamethylphosphorsäuretriamid ergibt ein Gemisch aus 56% 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) und 43% 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) aus dem 41 durch präparative Gaschromatographie gewonnen wird.

3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) und Tricyclo[3.2.1.$o^{2,7}$]-oct-3-en (46)

Pyrolyse von Cycloocta-1,3,5-trien (43) in einem "Flow-System" bei 500°C/$10^{-2}$ Torr liefert in 79% Ausbeute ein Substanzgemisch, aus dem in jeweils 1.5 - 2% Ausbeute 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) und Tricyclo[3.2.1.$o^{2,7}$]oct-3-en (46)[20] durch präparative Gaschromatographie isoliert werden können.

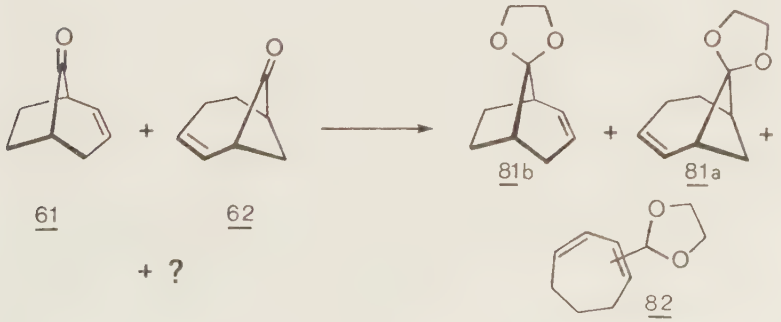
## 3.4. Syntheseplanung

Die Generierung von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) soll wie bei den bisher erwähnten Cyclobutylidenen aus dem Natriumsalz des entsprechenden Tosylhydrazons erfolgen. Schlüsselverbindung ist das bislang unbekannte Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80). Ausgehend von Bicyclo-[4.1.1]oct-2-en-7-on (62)[25] soll mittels geeigneter Synthesemethoden eine Funktionalisierung der Allylposition ( C-4 ) durchgeführt werden. Die anschließende Umwandlung ( z.B. Eliminierung eines Allylhalogenids oder Allylalkohols ) soll die 1,3-Dieneinheit entstehen lassen. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30) soll entsprechend den Angaben in der Literatur[23] ausgehend von Bicyclo[3.2.1]-octa-2,6-dien-8-on (95)[81] erzeugt werden.

### 3.5.1. Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29)

#### 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (83)[82]

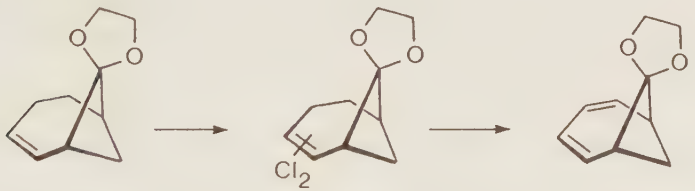
Die angestrebte α-Funktionalisierung der Doppelbindung des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ons (62) setzt den Schutz der Carbonylfunktion voraus. Ketalisierung des bei der Photolyse von 61 erhaltenen Gemischs der isomeren Ketone 61 und 62 mit Ethylenglykol ergibt in 91% Ausbeute ein Gemisch der beiden isomeren Ketale 81a und 81b ( ~ 1 : 3 ).[82]



Durch gaschromatographische Trennung erhält man reines 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]oct-2-en (81a) ( 19%, bezogen auf 61 ). 8,8-Ethylendioxibicyclo[3.2.1]oct-2-en (81b) wird in 73% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes 61 rückisoliert. $^1$H-NMR- und IR-Spektrum von 81a sind in Einklang mit der geforderten Struktur. Das Massenspektrum zeigt den für Ketale üblichen kleinen $M^+$-Peak bei m/e = 166.
Aus dem Ketalgemisch kann in geringen Mengen eine Substanz isoliert werden, der wir auf Grund ihres $^1$H-NMR-Spektrums die Struktur 82 zugeordnet haben.
Versuche von Friedrich[82] zeigen, daß konventionelle Methoden zur Einführung eines Halogenatoms oder einer Sauerstofffunktion in die C-4 Position des Ketals 81a versagen. Danach führt die Bromierung mit N-Brom-succinimid zu einer Vielzahl nicht identifizierter Produkte. Die Reaktion von 81a mit Selendioxid oder mit elementarem Brom bei -60°C ( 62 und 81a) hat den Verlust des bicyclischen [4.1.1]-Kohlenstoffgerüsts zur Folge.[82] Lediglich die Reaktion mit Iodbenzoldichlorid[84] ergibt nach Eliminierung mit Kalium-t-butanolat 83 in geringer Gesamtausbeute ( 13 - 14% , bezogen auf 81).[82] Wir haben deshalb versucht, mit Hilfe von Singulett-Sauerstoff eine Photooxigenierung[83] des Ketals 81a durchzuführen. Bestrahlung in Dichlormethan/Methanol ( 9 : 1 ) mit einer 125 W Quecksilberhochdrucklampe ergibt nach anschließender reduktiver Aufarbeitung mit Natriumborhydrid nur Ausgangsmaterial. Belichtung in Methanol mit einer Natriumdampflampe ( Dauer 48 h, Sensibilisator: Methylenblau ) führt nach Reduktion zu einem unbekannten Produkt, das nach seinem $^1$H-NMR-Spektrum den Verlust der Ketalfunktion und des bicyclischen [4.1.1]-Kohlenstoffgerüsts aufweist.
Mit milden Halogenierungsreagenzien wie Trichloramin[85] oder Pyridiniumhydrobromidperbromid[85] erhält man ausschließlich rückisoliertes Ausgangsmaterial. Die Wirksamkeit von Trichloramin scheint, wie die Beispiele in der Literatur belegen[85b], auf reine Kohlenwasserstoffe begrenzt zu sein.
In einem Testversuch konnten wir so Cyclohexen und Bicyclo-

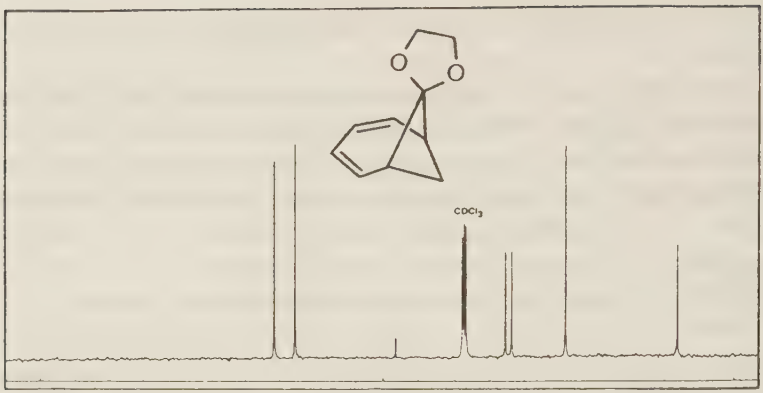
[4.1.0]hept-2-en glatt bei Raumtemperatur halogenieren.

Schon Friedrichs[82] Bemühungen zur Synthese von 83 hatten gezeigt, daß es sich nur in geringen Ausbeuten über die Chlorierung von 81a mit Iodbenzoldichlorid und dessen anschließende Eliminierung mit Kalium-t-butanolat darstellen läßt. Die Gesamtausbeute kann jedoch von 13 - 14% auf 32% gesteigert werden: Reaktion von 7,7-Ethylendioxibicyclo-[4.1.1]oct-2-en (81a) mit frisch gewaschenem Iodbenzoldichlorid in Dichlormethan bei 5 - 30°C ergibt ein Gemisch zweier Substanzen ( 69% ) im Verhältnis 1.6 : 1, welches im $^1$H-NMR-Spektrum den Erhalt der Ketalfunktion und des bicyclischen Kohlenstoffgerüsts zeigt. Trennung und weitergehende Charakterisierung der Chlorierungsprodukte werden nicht vorgenommen.



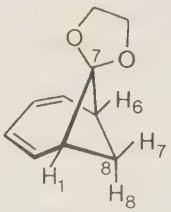

81a 83

Die Abtrennung des bei der Reaktion entstehenden Iodbenzols gelingt problemlos durch Säulenchromatographie. Umsetzung der Dichloride mit Kalium-t-butanolat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur ergibt nach Abtrennung durch präparative Gaschromatographie 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (83) ( 47% ). Im $^1$H-NMR-Spektrum ( 250 MHz ) ist das typische Aufspaltungsmuster des AB-Systems der Protonen $H_7$ und $H_8$ ( $J_{7,8}$ = 9.5 Hz ) bei $\delta$ = 1.25 - 2.25 ppm erkennbar. Durch Kopplung mit $H_1$ bzw. $H_6$ erfolgt eine Triplettierung der Signalteile. Die Anwesenheit der Doppelbindungen wird durch das breite Singulett bei $\delta$ = 5.90 ppm angezeigt.

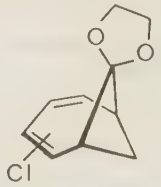



$^{13}$C-NMR-Spektrum des 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]-octa-2,4-diens (83)

Die Symmetrie des Moleküls dokumentiert das $^{13}$C-NMR-Spektrum, das nur 7 Signale aufweist. Das Signal bei $\delta$ = 16.1 ppm (t) wird C-8, das Signal bei $\delta$ = 96.3 ppm (s) wird C-7 zugeordnet.




83




84

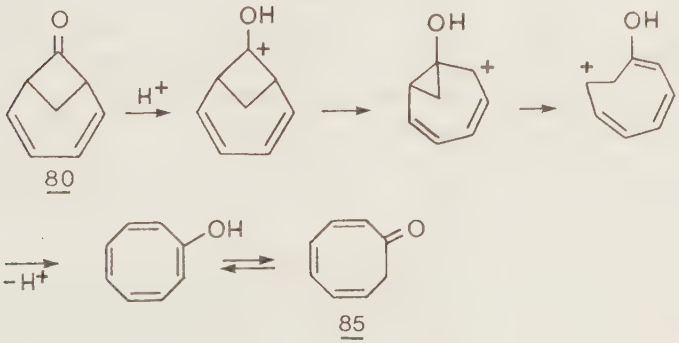
Das Massenspektrum überrascht durch den großen $M^+$-und $M^+$ - 1-Peak. Das Fragmentierungsverhalten unterscheidet sich wesentlich von dem der Ketale 81a oder 81b.

Als Nebenprodukt der Eliminierungsreaktion wird in einigen Ansätzen 84, selten dagegen 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]-oct-3-en isoliert.

Durch die Anwendung unserer verbesserten Synthesemethode kann 83 nunmehr in 32% Gesamtausbeute bezogen auf 81a erhalten werden.

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80)

Die Spaltung des Ketals 83 zum Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80) wird wegen der zu erwartenden Instabilität der Verbindung nach der Methode von Conia[87] durchgeführt. Dazu wird Kieselgel mit 10 - 15% einer 20% igen wässrigen Schwefelsäure belegt und das Ketal mit der Kieselgelaufschlämmung in Dichlormethan gerührt. Dabei findet jedoch nur langsame, unvollständige Abspaltung der Ketalfunktion statt unter Bildung von zwei Substanzen im Verhältnis 4.4 - 2.2 : 1. Im IR-Spektrum des Gemischs wird durch das Auftreten einer starken Carbonylbande bei 1773 $cm^{-1}$ die Entstehung von 80 wahrscheinlich gemacht. Die C=O-Valenzschwingung von Cyclobutanonen liegt bei ~ 1780, für Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) bei 1775 $cm^{-1}$. Die Erhöhung der Säurestärke oder Verlängerung der Reaktionsdauer bewirken eine zuungunsten von 80 veränderte Produktzusammensetzung bzw. völlige Zerstörung von 80. Die Abtrennung des Gemischs durch präparative Gaschromatographie ergibt ausschließlich das unbekannte Nebenprodukt, das auf Grund seines IR-Spektrums ( C=O-Valenzschwingung 1667 $cm^{-1}$ )[88] und seines $^1$H-NMR-Spektrums[88] als Cycloocta-2,4,6-trienon (85) identifiziert wird. Dessen Bildung läßt sich über die nachstehend abgebildete Umlagerungssequenz erklären, die durch Protonierung der Carbonylfunktion in 80 eingeleitet wird. Der folgende Mechanismus ist denkbar:



Spaltung des Ketals 83 in konventioneller Weise mit 5% iger wässriger Schwefelsäure führt dagegen bei 90% Umsatz zu Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80) und Cycloocta-2,4,6-trienon (85) im Verhältnis 11 : 1. Die Instabilität des Ketons 80 gegenüber katalytischen Einflüssen (⟶Polymerisation ) erlaubt bisher nur eine Darstellung in Lösung ( $CH_2Cl_2$ ). Das $^1$H-NMR-Spektrum der Verbindung weist neben dem charakteristischen AB-System der Protonen an C-8 ein Multiplett bei $\delta$ = 3.5 ppm der Brückenkopfprotonen und ein intensives, breites Dublett der 4 olefinischen Protonen bei $\delta$ = 5.8 ppm auf.
Die Ausbeute wird mit Hilfe eines zugesetzten Standards bestimmt. Sie beträgt 52 - 57%.

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86a)

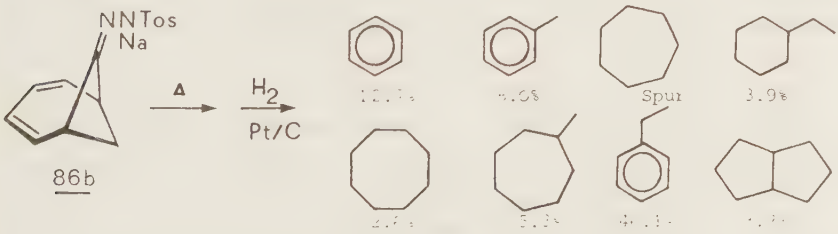
Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86a) wird durch Zugabe einer Lösung von 80 in Dichlormethan zu einer gesättigten Lösung von p-Toluolsulfonsäurehydrazid in Ethanol hergestellt. Erfahrungsgemäß bilden konjugierte Enone wie das als Verunreinigung vorhandene Cycloocta-2,4,6-trienon (85) nur schwer Tosylhydrazone[89], so daß die Darstellung von 86a gelingt. Man erhält Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86a) ( 65% ) in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 171 - 172°C. Im IR-Spektrum der Verbindung dominieren die Banden der $-SO_2-N\leq$-Streckschwingung[31] bei 1338 und 1172 $cm^{-1}$. Das $^1$H-NMR-Spektrum gleicht dem des Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ons (80); der auffälligste Unterschied besteht in der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Signale der beiden Brückenkopfprotonen. Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86a) ergibt eine korrekte Elementaranalyse.

Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86b)

Das Natriumsalz wird aus 86a mit Natriumhydridsuspension hergestellt. Man erhält 87% eines beigen Kristallpulvers.

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29)

Pyrolyse des trockenen Natriumsalzes 86b in einer Blitzpyrolyseapparatur ( Apparatur A ) bei 200°C und $3 \cdot 10^{-4}$ Torr führt nur zur Isolierung geringer Mengen eines schwach gelben Pyrolysats ( ≤ 3% ). Während der Pyrolyse scheidet sich ein roter Belag auf dem Kühlfinger ab. Versuche, eine rot gefärbte Verbindung zu isolieren, scheitern dagegen. Man erhält nach Umkondensieren ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Pyrolysen trotz gleicher Bedingungen sehr unterschiedlich ist. Es enthält neben geringen Mengen Cyclohepta-1,3,5-trien ( 1% ) noch Benzol, Toluol und als "Hauptprodukt" ( 21 - 53% ) Styrol (87). In Ausnahmefällen ist p-Xylol Hauptprodukt der Reaktion.
Genauere Einblicke in das Reaktionsgeschehen erhält man nach Pyrolyse des Natriumsalzes bei 220°C/$10^{-3}$ Torr ( Apparatur B ) und direkter Hydrierung der entstandenen Kohlenwasserstoffe. Dazu werden die flüchtigen Substanzen auf eine zuvor auf den Kühlfinger gebrachte Etherschicht kondensiert. Nach Aufwärmen tropft die dunkelrote Lösung ab. Hydrierung der Lösung bei -78° bis 0°C über Platin/Aktivkohle liefert ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, die durch Vergleich ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen authentischer Proben identifiziert werden.

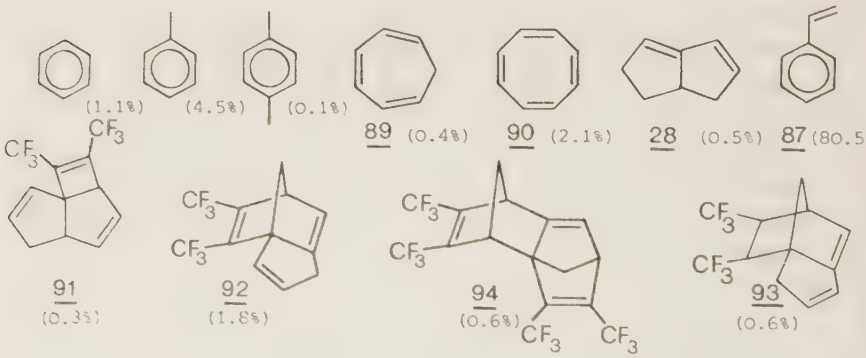



Die geringen Ausbeuten der Pyrolysen von 6 - 8% liegen in starken Polymerisationsverlusten begründet. Die Ausbeute-

bestimmung erfolgt mit Hilfe eines internen Standards.

**Abfangversuch mit Perfluorbut-2-in ( PFB )**

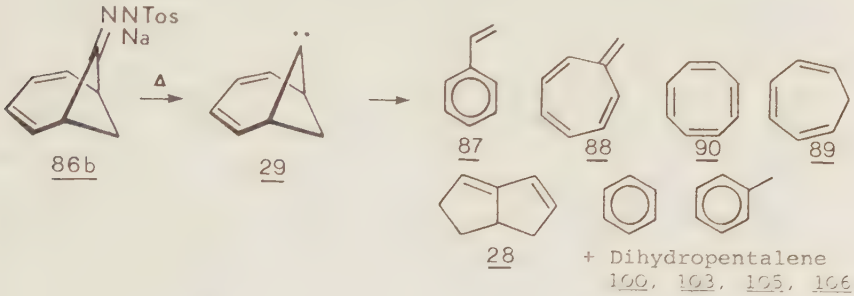
Es ist bekannt, daß instabile Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dihydropentalene, mit Hilfe von Perfluorbut-2-in als Diels-Alder- bzw. [2 + 2]-Addukte abgefangen werden können.[15,90] Damit eröffnet sich die Möglichkeit, sonst nur schwer bestimmbare $C_8H_8$-Verbindungen mit [3.3.0]-Gerüst aus 29 zu identifizieren. Das Perfluorbut-2-in wird auf den Kühlfinger der Blitzpyrolyseapparatur gedampft und kann direkt mit den entstandenen Kohlenwasserstoffen reagieren. Die rote Lösung entfärbt sich nach einer Stunde bei -55°C. Durch gaschromatographische Analyse läßt sich Styrol als weit überwiegendes Hauptprodukt ( 80.5% ) nachweisen. Weitere identifizierte Verbindungen sind im unten stehenden Formelschema aufgeführt.




Neben den Monomeren sind die Abfangaddukte 91, 92, 93 und 94 insgesamt mit 3.3% relativem Anteil enthalten.[91] Ihre Identifizierung erfolgte durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen authentischer Proben. Die verbleibenden, unidentifizierten Addukte ( 3.3% relativer Anteil ) können aus anderen Kohlenwasserstoffen, wie etwa dem Heptafulven, resultieren.

### 3.5.2. Diskussion der Ergebnisse

Die Pyrolyse des Natriumsalzes 86b ist gekennzeichnet von einer geringen Gesamtausbeute und einem Produktspektrum, das neben stabilen Aromaten wie Styrol (87) aus instabilen Kohlenwasserstoffen wie Heptafulven (88) besteht.




Die Reaktionsweise des Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ylidens (29) sollte im wesentlichen der des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) entsprechen. Die Symmetrie des Moleküls bewirkt, daß die zu erwartenden Prozesse wie die Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung oder die 1,2-Vinylverschiebung zu je einem Primärprodukt führen.
Im folgenden werden die einzelnen Produkte und ihre Entstehungsmöglichkeiten diskutiert.*

Abspaltung von atomarem Kohlenstoff aus dem Bicyclo[4.1.1]-octa-2,4-dien-7-yliden (29) führt zu Cyclohepta-1,3,5-trien.

* Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß bislang die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen lediglich maximal 8% beträgt.

Die analogen Reaktionen im Norbornadien[10] und Norbornadienyliden[77] liefern Cyclohexa-1,3-dien bzw. Benzol. Cyclohepta-1,3,5-trien wird jedoch nur in geringem Ausmaß ( >1%, rel. Anteil ) aus 29 gebildet. Die Abspaltung von atomarem Kohlenstoff ist bedeutungslos.
Toluol ( 4 - 8% )( $C_7H_8$ ) und Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) ( 0.5%, $C_8H_{10}$ ) können nicht direkt aus 29 entstehen. Ihre Herkunft kann bislang nicht eindeutig erklärt werden.

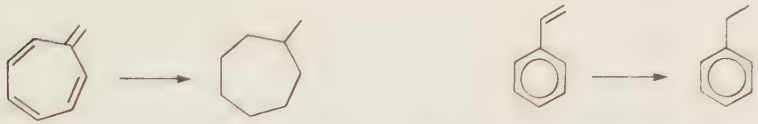
Für die Bildung von Cyclooctatetraen (90) kann ein Reaktionsweg über das noch unbekannte Octvalen (117)[92] in Betracht kommen. Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) würde demnach eine bislang nicht in Erwägung gezogene Synthesemöglichkeit für 117 eröffnen. Insertionen von Cyclobutylidenen in die gegenüberliegende C-H-Bindung zu Bicyclo[1.1.0]butanen sind unseres Wissens nicht bekannt.[44] Molekülmodelle zeigen, daß die $C_4H_4$-Klammer in 29 eine deutliche "Faltung" des Vierrings bewirkt. Bedingt durch den verkürzten Abstand scheint eine Insertion möglich, die direkt 117 ergibt.

29 117 90

Die thermische Ringöffnung von 117 sollte direkt zu Cyclooctatetraen (90) führen, dessen Bildung damit als Indiz für das intermediäre Auftreten von 117 gelten kann. Bisher konnte bei allen Syntheseversuchen zur Darstellung von Octvalen nur sein thermisches Folgeprodukt 90 isoliert werden.[92] 90 kann aus seinem bicyclischen Valenzisomeren zu Benzol und Ethin fragmentieren.[55] Neben Cyclooctatetraen (90) können wir Benzol im Pyrolysat von 86b nachweisen.

Heptafulven (88), leicht erkennbar an seiner intensiven Rotfärbung, kann bei der Pyrolyse des Natriumsalzes 86b

infolge seiner Instabilität nicht in Substanz isoliert werden. Heptafulven (88) wird als tiefrotes Öl beschrieben, welches bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden zu farblosen oligomeren und polymeren Produkten abreagiert.[93] Versuche, die Verbindung direkt $^1$H-NMR-spektroskopisch anhand der Signale ihrer exo-Methylenprotonen[94] bei $\delta$ = 4.45 ppm nachzuweisen, schlugen fehl. Offenbar verhindern zu geringe Substanzkonzentration, selbst bei Registrierung mit FT-Technik, und zu hohe Temperaturen ( ca. 30°C ) im Probenkopf des Spektrometers den Nachweis des Heptafulvens. Die Hydrierung des Gesamtgemischs in ätherischer Lösung bei - 78°C führt jedoch neben anderen Produkten zu Methylcycloheptan ( 5.3%, relativer Anteil ).
Das weit überwiegende Hauptprodukt der Zersetzung von 86b ist Styrol (87). Styrol ist Quelle des bei der Hydrierung entstehenden Ethylbenzols.



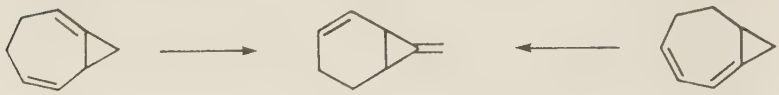
88 119 87

Heptafulven (88) und Styrol (87) sind Endprodukte mehrerer denkbarer alternativer Prozesse ausgehend von Bicyclo[4.1.1]-octa-2,4-dien-7-yliden (29).
Die Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung in 29 führt zu dem bicyclischen Methylencyclopropan 110.

29 110

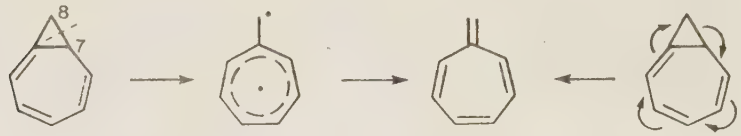
Bei 110 dürfte es sich um ein bei Raumtemperatur instabiles Brückenkopfolefin[54a] handeln, das sich durch Umlagerungen stabilisieren sollte.

Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),3-dien (56) bzw. Bicyclo[5.1.0]-octa-1(2),5-dien (57), die als strukturelle Untereinheiten in 110 enthalten sind, lagern sich offensichtlich zu 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) um ( siehe S.58 ).



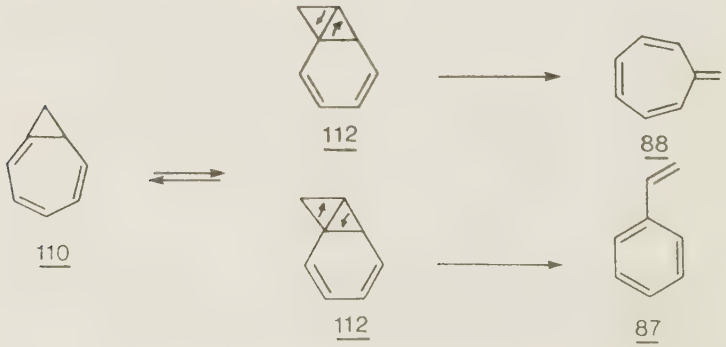
57 36 56

Die vergleichbare Reaktion in 110, d.h. Bruch der C-7/C-8-Bindung, läßt das Diradikal 111 und damit Heptafulven (88) entstehen.



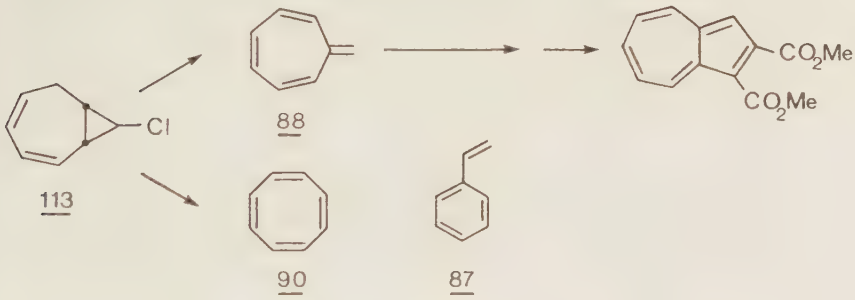

110 111 88 110

Die Bildung von Heptafulven (88) ist auch über einen elektrocyclischen Ringöffnungsprozeß in 110 formulierbar. Das bicyclische Trien 110 kann weiterhin eine Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomerisierung zum Bicyclo[1.1.0]-butan 112 eingehen, das sich zu Heptafulven (88) und zu Styrol (87) stabilisieren kann.

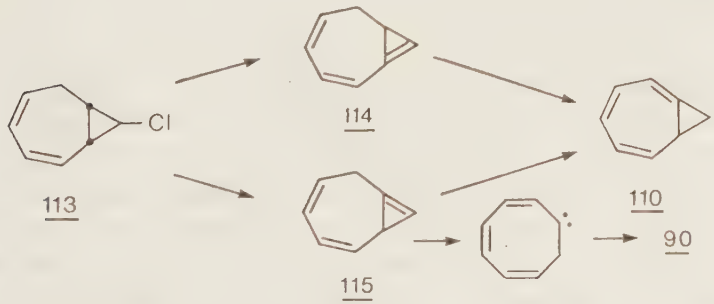


110 112 112 88 87

Interessant sind in diesem Zusammenhang Versuche, die zur Generierung von 114 bzw. 115 aus dem Monochlorid 113 vorgenommen wurden.[95] Man erhält als einzige isolierbare Reaktionsprodukte in kleinen Mengen Styrol (87) und Cyclooctatetraen (90). Unter bestimmten Bedingungen ist Heptafulven nachweisbar. Parker[95] erklärt einen Teil des Reaktionsverlaufs über 112 als Zwischenstufe.

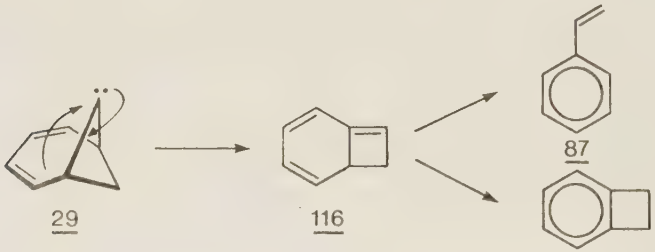



Die Cyclopropene 114 und 115 isomerisieren unter den Reaktionsbedingungen basenkatalysiert zu Bicyclo[5.1.0]octa-1(2),3,5-trien (110)[95], welches dann in gezeigter Weise zu Heptafulven (88) und zu Styrol (87) reagieren kann.




114 und 115 ergeben durch Ringöffnung Homocycloheptatrienyliden, das sich zu Cyclooctatetraen (90) stabilisiert. Neben 110 kann auch Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2,4-trien (116) Quelle des beobachteten Styrols sein. Betrachtet man das

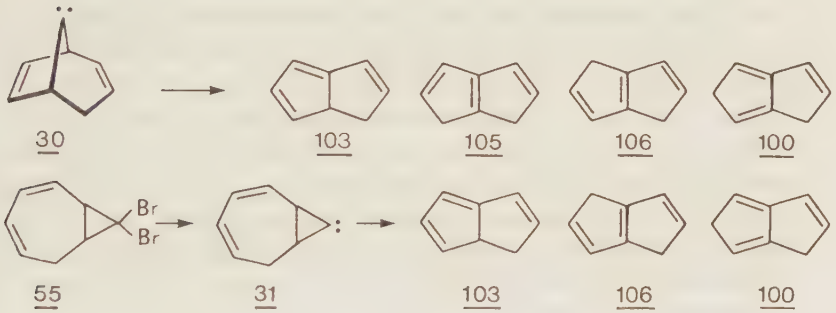
Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) als einen Vertreter der "foiled methylenes",[21] so ist der Ablauf einer 1,2-Vinylverschiebung wahrscheinlich. Damit erhält man aus 29 das Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2,4-trien (116), welches leicht durch eine elektrocyclische Öffnung des Cyclobutenrings in Styrol übergehen kann. Eine Isomerisierung, eventuell unter katalytischem Einfluß, zum Benzocyclobuten[96] erscheint denkbar. Benzocyclobuten ist jedoch bei keiner unserer Pyrolysen nachweisbar.




Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) stellt ein Modellsystem dar, in dem eine 1,3- und/oder eine 1,5-Carben-Carben-Umlagerung ablaufen können.

Die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung führt zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyliden (30). Wir haben 30 auf unabhängigem Weg durch Pyrolyse aus dem Natriumsalz des Tosylhydrazons 96a erzeugt. Als Hauptprodukt der Reaktion finden wir 1,5-Dihydropentalen neben weiteren instabilen Dihydropentalenen (siehe Diskussion des Reaktionsverhaltens des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ylidens (30) ). Die Dihydropentalene werden als Perfluorbut-2-inaddukte ( PFB-Addukte ) charakterisiert.[91]

Die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung führt zu Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yliden (31). Umsetzung des geminalen Dibromids 55 mit Methyllithium bei - 40°C führt ausschließlich zu den abgebildeten Dihydropentalenen, die ebenfalls als PFB-Addukte charakterisiert werden.[13,15]




Die Pyrolyse des Natriumsalzes 86b und direkte Hydrierung des entstandenen Produktgemischs liefern 3.2% ( rel. Anteil ) Bicyclo[3.3.0]octan. Durch die Abfangreaktion mit PFB werden die Dihydropentalene in Form ihrer stabilen Addukte isoliert und identifiziert. Ihr relativer Anteil beträgt 3.3%. Die Bildung der Dihydropentalene 100, 103, 105 und 106 aus 86b legt die Vermutung nahe, daß entweder eine 1,3-oder/und eine 1,5-Carben-Carben-Umlagerung, wenn auch nur in geringem Ausmaß, im Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) abläuft. In Tabelle 9 werden allein die Dihydropentalene aus 29 den Produkten der Carbene 30 und 31 gegenübergestellt.

Tabelle 9

| Carben | 103 | 105 | 106 | 100 | Lit. |
|---|---|---|---|---|---|
| 29 | 11 | 17 | 55 | 17 | d.A. |
| 30 | 1 | 8 | 21 | 68 | d.A. |
| 31 | 47 | (6) siehe S.92 | 23 | 12 | 13 |

Summe der Dihydropentalene = 100% gesetzt, Angaben in %, unbekannte Addukte nicht aufgeführt. Dihydropentalene in Form der PFB-Addukte best.

Sowohl Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30) als auch Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yliden (31)[15] stabilisieren sich fast ausschließlich zu der auch in der Reaktion von 29 beobachteten Reihe von Dihydropentalenen. Allein aus ihrer Bildung kann daher nicht zwischen dem Ablauf einer 1,3- und einer 1,5-Carben-Carben-Umlagerung in 29 entschieden werden.

Der Unterschied in der relativen Zusammensetzung des Dihydropentalengemisches liegt offenbar in den verschiedenen Temperaturen ( -40°C 31 ; 220°C 30 ) bei der Erzeugung der Carbene 30 und 31. Die schnelle Folge von 1,5-Wasserstoffverschiebungen bewirkt, daß das primär gebildete 103 außer im Fall von 31 bereits weitgehend zu 105, 106 und letztendlich zu 1,5-Dihydropentalen (100) isomerisiert ist.[97]

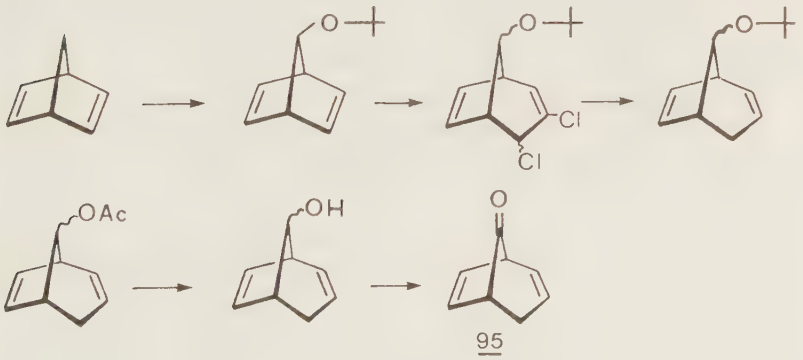
Aus diesem Grund ist auch noch keine Aussage darüber möglich, ob Mehrfach-Umlagerungsprozesse ( siehe S. 8 ) ausgehend von 29 stattfinden können.

### 3.5.3. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30)

Um das Reaktionsverhalten von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden zu überprüfen, ist seine Generierung aus dem Natriumsalz des Tosylhydrazons durch Pyrolyse geplant. Die Ergebnisse der Pyrolyse unter unseren Bedingungen sollen mit den Angaben von Murahashi und Okumura[23] verglichen werden, die eine Zersetzung des Natriumsalzes 96b bei 180°C durchgeführt haben.

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (95)[81]

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (95) wird in einer sechsstufigen Synthesefolge ausgehend von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien nach Literaturangaben[98] hergestellt. In Abwandlung zur Literaturvorschrift wird das Acetatgemisch mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Alkoholen reduziert und damit die Ausbeute dieses Reaktionsschritts von 73% ( Literatur ) auf 92% erhöht. Die Gesamtausbeute über sechs Stufen beträgt nur 0.4%.




95

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96a)

Reaktion von 95 mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid ergibt

Tabelle 10

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30)

| Nr. | App. | Temp. ±5 °C | | | 97 | 46 | 87 | Dihydropentalene | | ges.isol. Ausb. (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | B | 250 | 0.9 | 0.2 | 0.8 | 12.2 | 0.3 | 21.9 | 52.0 | 65 |
| 2 | B | 250 | n.b. | 1.3 | 0.4 | 9.5 | n.b. | 16.3 | 56.4 | 50 |
| 3 | B | 220 | 1.7 | Spur | Spur | 4.9 | n.b. | 12.8 | 73.7 | 55 |
| 4[a] | B | 250 | n.b. | 0.9 | 0.2 | 4.6 | 0.3 | - | - | n.b. |

[a] Abfangversuch mit Perfluorbut-2-in.

| Nr. | | | 118 | 124 | 140 | 120 | 122 | $C_8H_{14}$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2[a] | 0.7 | 0.7 | 1.2 | 0.2 | 0.8 | 9.5 | 83.0 | 96.1 |
| 3[a] | 1.0 | - | 0.5 | 0.1 | 0.3 | 4.9 | 91.3 | 98.1 |

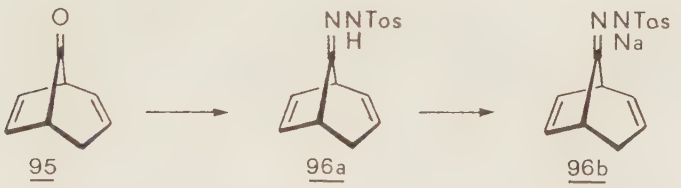
[a] Produktgemisch, hydriert über Pt/C.

[b] Unter Einbeziehung von Benzol und Toluol.

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96a) ( 78% ) in Form eines weißen Kristallpulvers vom Schmelzpunkt 172 - 173°C.

Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96b)

Umsetzung des Tosylhydrazons 96a mit Natriumhydridsuspension ergibt das weiße Natriumsalz 96b.




95 96a 96b

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30)

Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96b) in Apparatur B bei 250°C/0.03 Torr liefert nach Umkondensieren eine gelbe Flüssigkeit ( 55 - 65% ), die nach gaschromatographischer Analyse aus mindestens 8 Substanzen mit einem Anteil ≥ 0.4% besteht. Die Analyse der Lösung wird durch den Umstand erschwert, daß offenbar selbst bei Temperaturen um 50°C Umwandlungen innerhalb des Gemischs stattfinden ( Tab.10, S.86).

1,5-Dihydropentalen und andere Dihydropentalene

Hauptprodukt der Zersetzung von 96b ist 1,5-Dihydropentalen (100) ( 52 - 74% ),[97] welches aus dem $^1$H-NMR-Spektrum des Gesamtgemischs aufgrund seiner vier charakteristischen Signalgruppen gleicher Intensität bei δ = 3.1, 3.35, 5.80 - 6.05 und 6.4 - 6.5 ppm leicht identifiziert werden kann.[97b] Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeit mit der einer authentischen Probe bestätigt die Zuordnung.

Unidentifiziert in ihrer Struktur bleiben mehrere Komponenten* mit 12 - 22% rel. Anteil, bei denen es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um instabile Dihydropentalene handelt.

Tricyclo[3.2.1.$O^{2,7}$]oct-3-en (46)[20]

Aus dem Produktgemisch der Pyrolyse von 96b kann durch präparative Gaschromatographie nur Tricyclo[3.2.1.$O^{2,7}$]oct-3-en (46) abgetrennt werden. Es entsteht mit 4 - 12% rel. Anteil. Sein $^1$H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem des durch Pyrolyse von 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) hergestellten Tricyclo[3.2.1.$O^{2,7}$]oct-3-ens (46).

Weitere Komponenten

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (97) ( 0 - 1.0% rel. Anteil ) kann durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen einer auf unabhängigem Weg dargestellten Probe[99] identifiziert werden. Bei konsequenter Vermeidung eines Natriumhydridüberschusses bei der Synthese von 96b tritt 97 nur in Spuren auf.
Benzol ( 1 - 1.7% ), Toluol ( 0 - 1.3% ) und Styrol ( 0.3% ) können im Produktgemisch nachgewiesen werden.
Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28), das als Hauptprodukt der Zersetzung von 96b beschrieben wurde,[23] wird nicht gebildet.
Tricyclo[3.3.0.$O^{2,8}$]octa-3,6-dien (98)( Semibullvalen )[100,101] wird nicht gefunden.

Katalytische Hydrierung des Produktgemischs aus der Pyrolyse des Natriumsalzes 96b über Platin/Aktivkohle liefert eine farblose Lösung, die zu 83 - 91% aus Bicyclo[3.3.0]-

---

* Man beobachtet bei der analytischen Gaschromatographie des Pyrolysats neben dem Peak des 1,5-Dihydropentalens nur einen weiteren Peak, der aber mehrere Dihydropentalene repräsentieren kann.

octan besteht. Zweitgrößte Komponente ist Bicyclo[4.2.0]-octan ( 4 - 9%). in kleinen Mengen können Ethylcyclohexan ( 0.5 - 1.2% ) und Bicyclo[3.2.1]octan ( 0.1 - 0.2% ) nachgewiesen werden. Benzol und Toluol bleiben unter den angewendeten Hydrierbedingungen naturgemäß unverändert erhalten. Tricyclo [3.3.0.$o^{2,8}$]octan[22], das Hydrierungsprodukt von Semibullvalen (98),[100] wird nicht gefunden.
Die Ergebnisse der Hydrierungen sind in Tabelle 10 auf S.86 aufgeführt.

Abfangversuche mit Perfluorbut-2-in ( PFB )

Um einen genaueren Einblick in die Bildung der verschiedenen Dihydropentalene zu erhalten, werden Abfangversuche mit PFB durchgeführt. Dabei wird einmal das Pyrolysat direkt bei -30° bis -40°C mit PFB abgefangen, oder es wird das umkondensierte Pyrolysegemisch nach gaschromatographischer Analyse in Lösung mit PFB umgesetzt. Die Identifizierung der gebildeten Addukte[91] erfolgt durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten.
Man erhält in beiden Fällen einen relativen Anteil der Abfangaddukte von ca.85% am Gesamtgemisch.

Tabelle 11

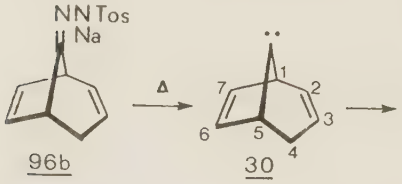
| | | | | | | rel.Anteil ( % ) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | 91 | 92 | 93 | 94 | 91 - 94[a] | 91 - 94 | Rest |
| 1[b] | 1.5 | 15.8 | 4.9 | 76.6 | 98.8 | 87.0 | 13.0 |
| 4[c] | 1.1 | 21.4 | 8.5 | 68.1 | 99.1 | 83.0 | 17.0 |

[a] PFB-Addukte = 100% ; [b] Nach Umkondensieren mit PFB umgesetzt
[c] Direkt mit PFB abgefangen

Es entstehen vier Abfangaddukte ( 91 - 94 ). Die gaschromatographische Analyse des Ausgangsgemischs zeigt indessen nur zwei Peaks an, die dem 1,5-Dihydropentalen und weiteren Dihydropentalenen ( Peaküberlagerung ) zugeordnet werden. Nach Umsetzung mit PFB sind diese beiden Peaks verschwunden.

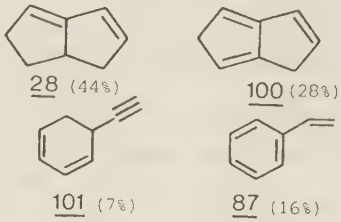
### 3.5.4. Diskussion der Ergebnisse

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30) wurde bereits durch Pyrolyse des entsprechenden Natriumsalzes bei 180°C dargestellt.[23] Das gefundene Produktspektrum sowie die angebotene Interpretation müssen jedoch mit Skepsis betrachtet werden.




96b 30

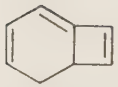
Lit.23



28 (44%) 100 (28%)

101 (7%) 87 (16%)

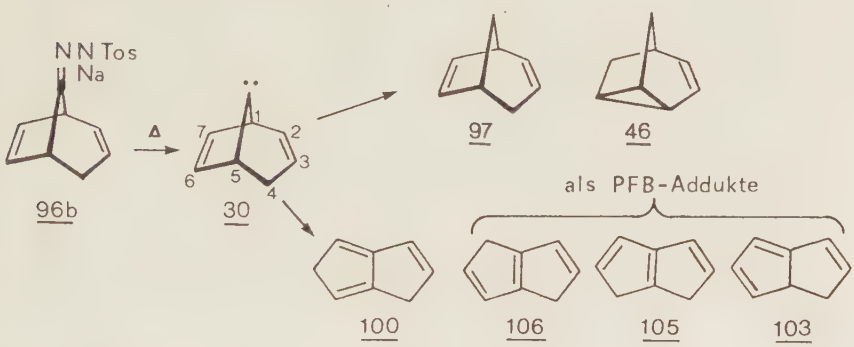
Für die Bildung von 28 als Hauptprodukt der Reaktion ( Bildung eines $C_8H_{10}$-Isomeren aus dem $C_8H_8$-Carben! ) wird keine Erklärung gegeben. Als Quelle der Verbindungen 87 und 101 wird das nicht isolierte Bicyclo[4.2.0]octa-1(2),3,7-trien (102) angesehen. 102 ist das Produkt der 1,2-Vinylverschiebung ( Bindungsbruch C-1/C-7 ) im Carben 30.



102 ? Lit.23 → 87 + 101

1,5-Dihydropentalen (100) als Produkt der 1,2-Vinylverschiebung ( Bindungsbruch C-1/C-2 ) in 30 zu betrachten, ist nur dann möglich, wenn eine vorgelagerte Folge von 1,5-Wasserstoffverschiebungen angenommen wird.
Vergleicht man die Produktverteilung der Pyrolyse von 96b mit dem Produktspektrum aus dem Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (27), in dem fast ausschließlich 1,2-Vinylverschiebung zum Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) stattfindet,[22] so ist das Ergebnis von Okumura und Murahashi[23] unverständlich.

Wir haben deshalb das Natriumsalz 96b unter den Bedingungen pyrolysiert, die denen der Pyrolyse des Natriumsalzes 86b zur Generierung von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-yliden (29) vergleichbar waren.

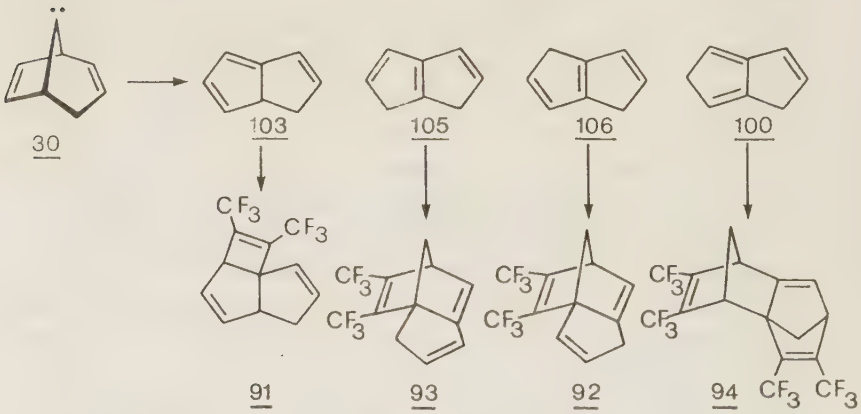



Unerwartet ist das vollkommene Fehlen von Tricyclo-[3.3.0.$0^{2,8}$]octa-3,6-dien (98) ( Semibullvalen ),[100] das durch eine Einschiebungsreaktion des Carbens 30 in die C-H-Bindung an C-4 entstehen würde. Bicyclo[3.2.1]octan-8-yliden, das"gesättigte"Analogon zu 30, reagiert dagegen durch Insertion zu 98% zum Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octan (99).[22]

Die Bildung von Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46) ( 5 - 9% ) und von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (97) ( 0 - 0.4% ) ist offenbar das Ergebnis einer Wasserstoffabstraktion aus überschüssigem Natriumhydrid. Es ist bekannt, daß 97 unter katalytischem Einfluß von Silicagel bei Raumtemperatur in 46 übergehen kann. Möglicherweise ist 97 als Quelle des $C_8H_{10}$-Isomeren 46 anzusehen.[103]
Bei konsequenter Vermeidung eines Natriumhydridüberschusses nehmen 46 und 97 stark ab ( ≤5% ).

1,5-Dihydropentalen (100) kann in Substanz isoliert werden und muß als stabilstes Dihydropentalen[101] ( neben 1,2-Dihydropentalen[102] ) angesehen werden.

Die Abfangreaktion mit Perfluorbut-2-in ( PFB ) führt ausgehend vom Gesamtgemisch aus der Pyrolyse von 96b zu stabilen 1 : 1- und/oder 2 : 1-PFB-Addukten der Dihydropentalene. Der Gesamtanteil der Abfangaddukte gegenüber dem Gesamtgemisch beträgt 83 - 87%. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem direkt beobachteten Anteil der Dihydropentalene ( 74 - 86% ). Durch die Abfangreaktion können auch die instabilen Dihydropentalene, darunter das primär durch 1,2-Vinylverschiebung ( Bindungsbruch C-1/C-2 ) entstehende 103, eindeutig identifiziert werden.*

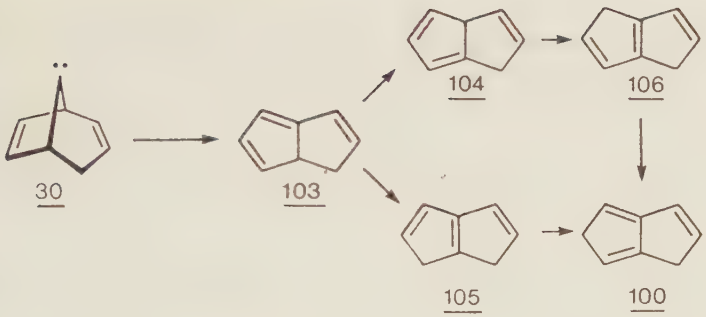



Zwischen den gefundenen Prozentzahlen der PFB-Addukte und der thermischen Stabilität der entsprechenden Dihydropentalene scheint eine direkte Beziehung zu bestehen.

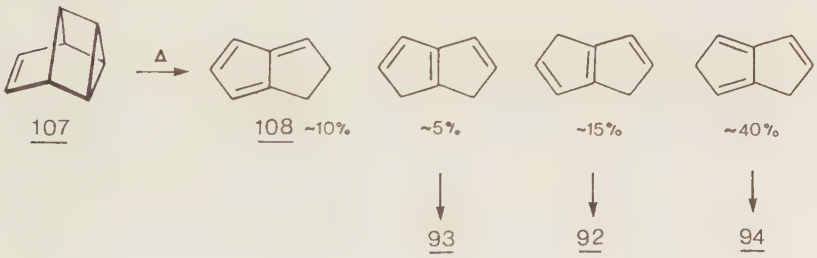
Dem Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30) stehen drei Möglichkeiten zur 1,2-Vinylverschiebung offen. Durch formalen Bruch der C-1/C-2-Bindung in 30 gelangt man zum 1,6a-Dihydropentalen (103), welches durch eine zwei- bzw. dreimalige 1,5-Wasserstoffverschiebung in das 1,5-Dihydropentalen übergehen kann.

---

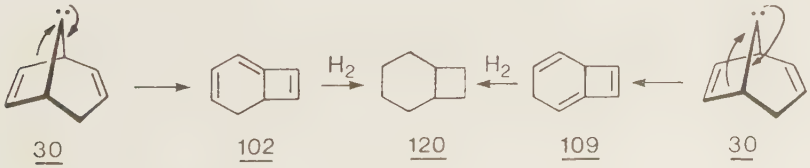
* Die Zuordnung der Struktur 93 ist unsicher, da wir keine authentische Probe von 93 erhalten konnten.[104]




Klumpp und Stapersma[105] finden bei der Pyrolyse von Tetracyclo[3.3.0.0.$^{2,4}$0$^{3,6}$]oct-7-en (107) bei 300°C/2 Torr ebenfalls die Dihydropentalene 103, 105, 106 und 100 und charakterisieren sie durch ihre PFB-Addukte.



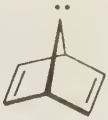

1,2-Dihydropentalen (108) läßt sich durch PFB nicht abfangen.[105] Zwei weitere Vinylverschiebungen in 30 sind möglich durch Bruch der Bindungen C-5/C-6 bzw. C-1/C-7. Man gelangt so zu den Kohlenwasserstoffen 102 bzw. 109, die beide nicht nachgewiesen werden konnten. Hydrierung des Gesamtgemischs ergibt jedoch 4 - 9% Bicyclo[4.2.0]octan (120) ( relativer Anteil ).

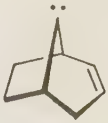


Im Gegensatz zu den Literaturangaben können wir das angeblich aus 102 resultierende Styrol 87 nur mit 0.3% relativem Anteil nachweisen. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß in der Literatur[23] eine etwas niedrigere Zersetzungstemperatur für das Natriumsalz 96b gewählt wurde.

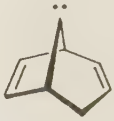
Das Reaktionsgeschehen im Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30) ist somit fast ausschließlich von Vinylverschiebungsprozessen ( 92 - 96% ) bestimmt.
Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (30) reiht sich damit zwanglos in die Reihe der abgebildeten "foiled methylenes" ein.[10,22,77]

11





27



30

### 3.5.5. Synthesen der Vergleichssubstanzen

#### Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (97)[99]

Dibromcarbenaddition an Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien führt in 35% Ausbeute zu einem Gemisch aus 3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]-octa-2,6-dien und 3,6-Dibromtricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt 3-Brombicyclo-[3.2.1]octa-2,6-dien ( 71% ), welches mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (97) ( 24% ) umgesetzt wird.

#### Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octa-3,6-dien ( Semibullvalen ) (98)[101]

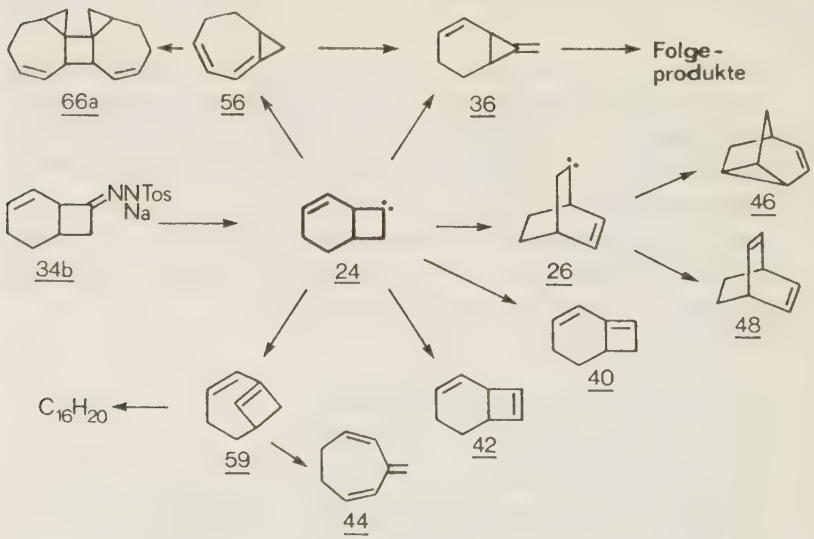
Photolyse von Cycloocta-1,3,5,7-tetraen in der Gasphase ( 4 - 6 Torr ) bei 300 nm liefert in 70% Ausbeute ein Gemisch aus 77% Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octa-3,6-dien, 16% Ausgangsmaterial, 1% 1,5-Dihydropentalen (100) neben 6% an unbekannten Verunreinigungen.
Durch präparative Gaschromatographie erhält man Tricyclo-[3.3.0.$0^{2,8}$]octa-3,6-dien (98) mit 86% Reinheit. Auf weitergehende Reinigung wurde verzichtet.

#### Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octan (99)[22]

Bicyclo[3.2.1]octan-8-ontosylhydrazon[105] wird mit Natriumhydridsuspension zum entsprechenden Natriumsalz ( 95% ) umgesetzt, welches bei 250°C/$5 \cdot 10^{-3}$ Torr in Apparatur B pyrolysiert wird. Man erhält 86% eines farblosen Gemischs, bestehend aus 88% Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octan und zusammen 12% unbekannten Komponenten. Abtrennung durch präparative Gaschromatographie ergibt reines Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octan (99).

## Z U S A M M E N F A S S U N G *

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, anhand geeigneter Modellverbindungen zu prüfen, ob 2-Vinylcyclobutylidene ebenso wie 2-Vinylcyclopropylidene in der Lage sind, eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3- bzw. 1,5-Kohlenstoffverschiebung einzugehen. Untersucht wurde das reaktive Verhalten des Bicyclo-[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (24), des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (25) und des Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ylidens (29).
Pyrolyse des Natriumsalzes 34b führt zu einer Reihe monomerer und dimerer Kohlenwasserstoffe.

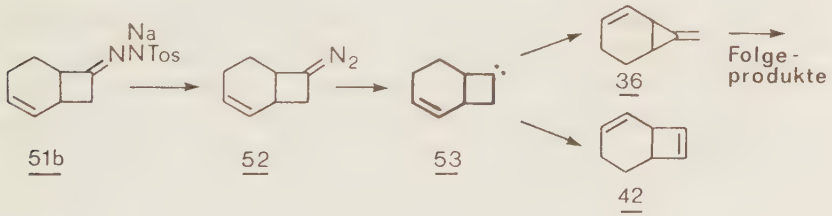



7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) und Bicyclo[5.1.0]-octa-1(2),3-dien (56) sind Produkte der beiden Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen in 24. 56 reagiert zu einer Serie von Dimeren $C_{16}H_{20}$ ( Hauptprodukt 66a ).
1,2-Wasserstoffverschiebung in 24 ergibt die beiden Diene 40 und 42.

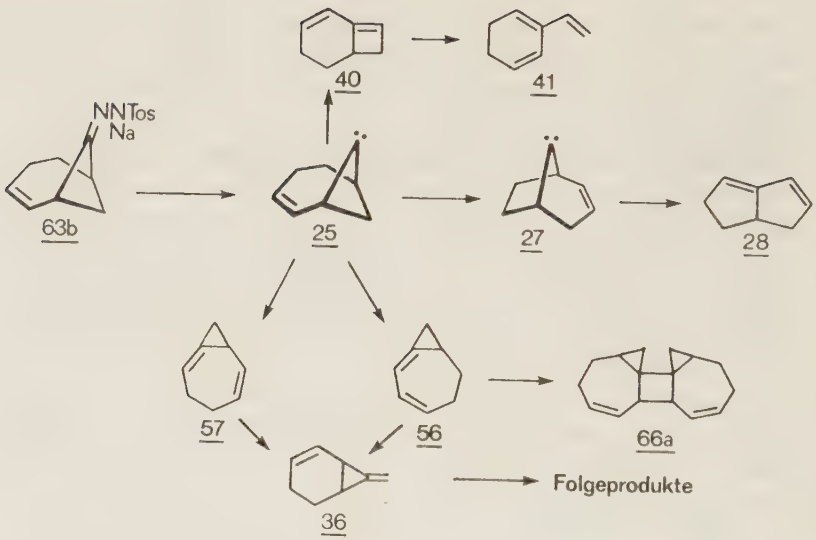
* Ein Teil dieser Arbeit wurde in Auszügen bereits publiziert: Brinker, U.H.; König, L. J.Am.Chem.Soc. 1981, *103*, 212.

Hauptprodukt ( 37 - 54% ) der Pyrolyse von 34b ist 3-Methylencyclohepta-1,4-dien (44), für dessen Bildung ein Reaktionsweg über 59 und anschließende Öffnung des Cyclobutens vorgeschlagen wird.
46 und 48 werden aus dem Carben 26 gebildet, das auch auf unabhängigem Weg erzeugt wurde. Ihr Auftreten innerhalb der Reaktionsprodukte von 34b wird als Indiz für den Ablauf einer Carben-Carben-Umlagerung 24 → 26 angesehen. Dieser Prozeß spielt jedoch im Vergleich zu den konkurrierenden Umlagerungen so gut wie keine Rolle.

Die parallel durchgeführte Erzeugung von 53 durch Pyrolyse des Natriumsalzes 51b ergibt als Hauptprodukte die gezeigten Kohlenwasserstoffe. Durch Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung werden ca. 90%, durch 1,2-Wasserstoffverschiebung ca. 10% der Produkte gebildet.



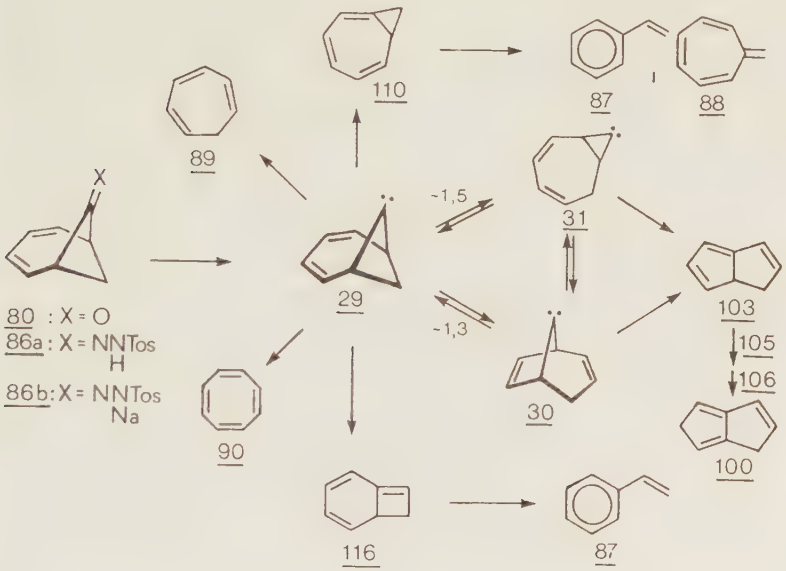

Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (25) wird durch Pyrolyse des Natriumsalzes 63b erzeugt. 25 reagiert unter Bildung der im umseitig abgebildeten Schema gezeigten Produkte ab. Durch Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung entstehen als Zwischenprodukte die Kohlenwasserstoffe 56 und 57. 56 wird in Form seines Dimeren 66a identifiziert. 56 und 57 sind Quelle des 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-ens (36), welches als Hauptprodukt der Zersetzung von 63b isoliert wird. 36 reagiert zum Teil zu thermischen Folgeprodukten ab. 1,2-Vinylverschiebung in 25 ergibt das bislang unbekannte gespannte Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40), aus dem 41 durch Ringöffnung resultiert.




In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Literatur entsteht aus dem direkt erzeugten Carben 27 nahezu ausschließlich 28. Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28), das Endprodukt der Carben-Carben-Umlagerung 25 → 27, wird konstant mit einem relativen Anteil von ca. 10%, unabhängig von den Pyrolysebedingungen, gefunden. Durch umfangreiche Pyrolyseversuche kann ausgeschlossen werden, daß 28 Endprodukt einer thermischen Umlagerung eines der gebildeten Kohlenwasserstoffe ist. Demnach können auch 2-Vinylcyclobutylidene eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Alkylverschiebung eingehen. Allerdings überwiegen auch in 25 die konkurrierenden Reaktionen.

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80) wird in einer vierstufigen Synthesefolge ausgehend von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) in 15% Gesamtausbeute dargestellt. Aus 80 wird über 86a ( 79% ) das Natriumsalz 86b ( 87% ) erzeugt. Pyrolyse von 86b ergibt bei orientierenden Vorversuchen die auf der nächsten Seite gezeigten Produkte in geringer Gesamtausbeute ( 6 - 8% ).

Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung in 29 führt über die nicht isolierte Verbindung 110 zu Heptafulven (88) und Styrol (87). Letzteres kann auch über eine 1,2-Vinylverschiebung in 29 via 116 entstehen.




Die Überprüfung des Reaktionsverhaltens des Bicyclo[3.2.1]-octa-2,6-dien-8-ylidens (30) führt zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen als in der Literatur berichtet. Es werden die Dihydropentalene 103, 105, 106 und 100 mit einem relativen Anteil von 72 - 86% gebildet.
Die Bildung der Dihydropentalene 103, 105, 106 und 100 ( 3 - 4%, rel. Anteil ) aus 86b ist im Einklang mit einer 1,3- oder ( und ) 1,5-Carben-Carben-Umlagerung.
Die bisherigen Ergebnisse erlauben noch nicht eine Entscheidung darüber, welche oder ob beide Carben-Carben-Umlagerungen ablaufen.

# E X P E R I M E N T E L L E R  T E I L

## 5. Geräte, Betriebsbedingungen, Auswertung von Chromatogrammen und Spektren.

### 5.1. Chromatographie

#### 5.1.1. Analytische Gaschromatographie

Geräte: Perkin-Elmer F-20 und F-22.

Trägergas: Stickstoff, Eingangsdruck 0.3 - 2.4 bar, Durchfluß ca. 1 ml/min, Teilerverhältnis 1:150 bis 1:200.

Detektor: Flammenionisationsdetektor.

Säulentemp.: Angegeben bei den einzelnen Bestimmungen.

Injektortemp.: 40 - 60°C über Säulentemp.

Säulen: Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0.20 - 0.38 mm

a) belegt mit Marlophen
   Säule A: 30.5 m, B: 25.5 m, C: 20 m, H: 157 m.
b) belegt mit OV 101
   Säule D: 85 m, F: 80 m, G: 40 m.
c) belegt mit Carbowax
   Säule E: 140 m.

Auswertung der Gaschromatogramme:
Die Identifizierung der Produkte erfolgt durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Proben. Retentionszeiten sind angegeben in Minuten vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum. Die relativen Produktausbeuten werden über die Flächenverhältnisse der Peaks im Gaschromatogramm bestimmt; zur Ermittlung der Peakflächen werden folgende elektronische Integratoren eingesetzt: Dialog 308 Computing Integrator, Perkin-Elmer Minigrator M-2, Hewlett-Packard 3370B Integrator, Varian aerograph model 480.

### 5.1.2. Präparative Gaschromatographie

Geräte: Varian Aerograph 90-P und 920.
Trägergas: Helium.
Durchfluß wird bei den einzelnen Trennungen angegeben.
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor.
Säulen: Gepackte Stahl- oder Glassäulen, Innendurchmesser 6 oder 9 mm.

a) Stahlsäulen: Säule 1: 6 m Carbowax, Säule 2: 2.5 m 1,2,3-Triscyanoethoxypropan, Säule 4: 6 m SE 52.
b) Glassäulen: Säule 3: 2.5 m SE 30, Säule 5: 1 m Marlophen, Säule 6: 0.6 m Apiezon M, Säule 7: 2.5 m ß,ß'-Oxidipropionitril, Säule 8: 4.5 m DC 200, Säule 9: 4.5 m 1,2,3-Triscyanoethoxypropan.

Säulentemp., Injektortemp., Detektortemp. werden bei den einzelnen Trennungen angegeben.
Retentionszeiten sind angegeben in Minuten von der Einspritzung bis zum Beginn des Peaks.

## 5.2. Spektroskopie

### 5.2.1. Infrarotspektroskopie ( IR )

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257.
Bereich: 625 - 4000 $cm^{-1}$.

Die Bandenlagen sind in $cm^{-1}$ angegeben, Form und Intensität der Banden werden nicht gekennzeichnet.

### 5.2.2. $^{1}$H-Kernresonanzspektroskopie ( $^{1}$H-NMR )

Geräte: Varian T-60 und Varian A-60 D ( beide 60 MHz ).
Bruker WP-80 ( 80 MHz ).
Bruker WM-250 ( 250 MHz ).

Die chemischen Verschiebungen sind in δ-Werten bezogen auf Tetramethylsilan ( TMS ) als inneren Standard angegeben. Die Signalformen werden durch folgende Abkürzungen klassifiziert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multiplett, mc = bei ... zentriertes Multiplett.

### 5.2.3. $^{13}$C-Kernresonanzspektroskopie ( $^{13}$C-NMR )

Geräte: Varian XL-200
Bruker WM-250 ( 62.9 MHz )

Die Spektren werden für Verbindungen mit natürlichem $^{13}$C-Gehalt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ-Werten bezogen auf TMS als inneren Standard angegeben. Es gelten die unter 5.2.2. gegebenen Abkürzungen.

### 5.2.4. UV-Spektroskopie ( UV )

Gerät: Varian Cary 17.
Schichtdicke der Küvetten: 1 cm.

### 5.2.5. Massenspektrometrie ( MS )

Gerät: Varian MAT CH 5
GC/MS-Kopplung: Kombination von Varian MAT CH 5 mit Perkin-Elmer F-20.

Bei Angaben der Massenspektren werden nur Peaks aufgeführt, die größer als 10% des Basispeaks sind. ( Ausnahme $M^{+}$-Peaks ).

5.3. Schmelzpunktbestimmung ( Schmp. ), Elementaranalysen

Die Schmelzpunkte werden in einer Schmelzpunktapparatur der Fa. Büchi ( nach Dr. Tottoli ) bestimmt. Sie sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen werden vom Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz, 8640 Kronach,ausgeführt.

## 6. Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 6.1. Darstellung und Handhabung von Natriumsalzen von Tosylhydrazonen

Natriumsalze von Tosylhydrazonen werden wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ausschließlich in einem Handschuhkasten ( Dry Box ), der mit trockenem Stickstoff gefüllt ist, hergestellt und umgefüllt. Die Natriumsalze werden zur Pyrolyse in vorgewogene Umkehrkölbchen gefüllt.Ihre Menge wird durch Rückwägung bestimmt.

### 6.2. Beschreibung der Pyrolyseapparaturen und allgemeine Vorschriften zur Pyrolyse der Natriumsalze

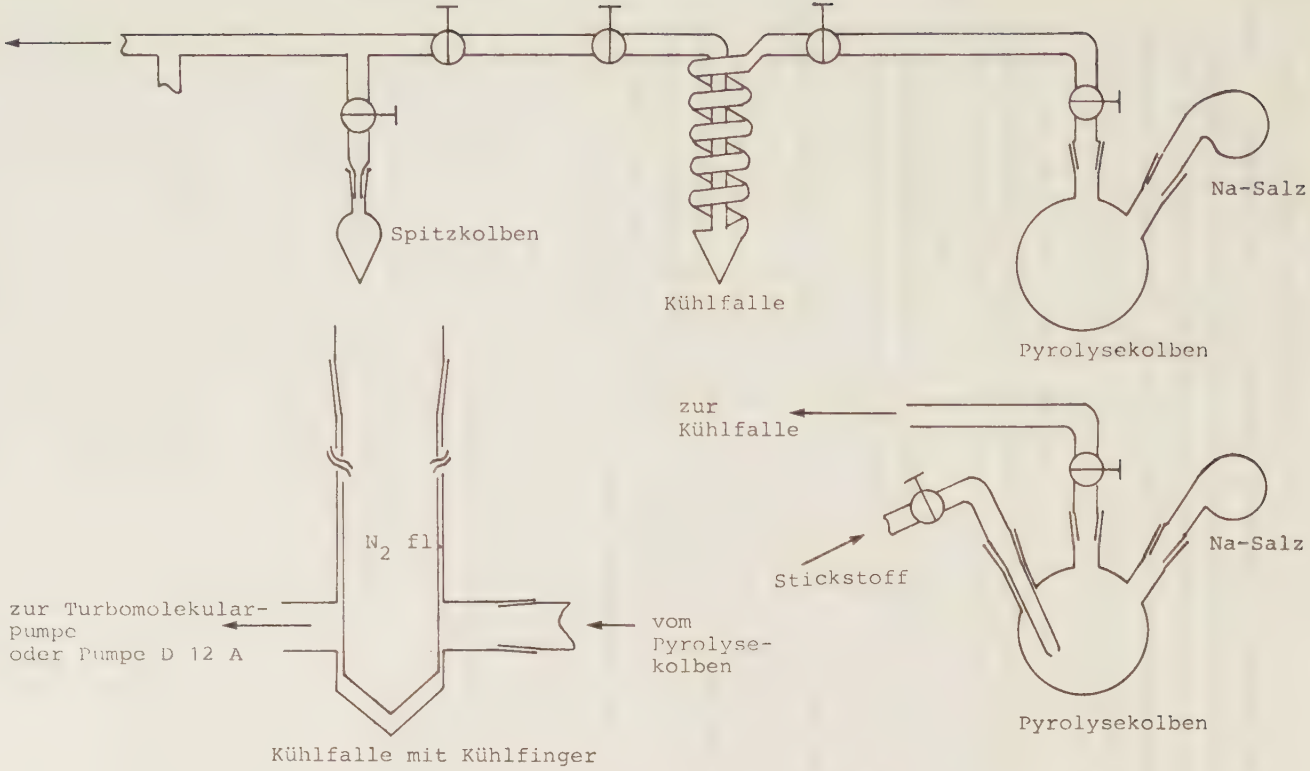
Die Pyrolysen der Natriumsalze werden mit Hilfe folgender Technik durchgeführt:
Verwendet wird: a) Eine modifizierte Blitzpyrolyseapparatur der Firma Otto Fritz mit Turbo-Molekularpumpe "Turbovac 120" ( Fa. Leybold-Heraeus ). Die Turbopumpe ermöglicht im praktischen Einsatz Drücke von ca. $5.10^{-4}$ Torr. Durch Verwendung des Druckmeßgeräts Penningvac PM 410 ( Fa. Leybold-Heraeus ) kann der Druckanstieg durch $N_2$-Abspaltung im Verlauf der Salzpyrolyse verfolgt werden. Das hohe Saugvermögen der Turbopumpe von 140 $l.s^{-1}$ für $N_2$ stellt jedoch innerhalb weniger Sekunden den Ausgangsdruck ein.
Verwendet wird: b) Ein der Blitzpyrolyseapparatur unter a) nachgebautes System, jedoch kleiner dimensioniert. Pyrolyse-

kolben und Kühlfalle ( alternativ Spiralkühlfalle ) sind über eine kleine Vakuumlinie mit einer Vakuumpumpe D 12 A ( Fa. Leybold-Heraeus ) verbunden. Das im praktischen Betrieb erreichbare Vakuum liegt bei ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Der tatsächliche Druck während der Pyrolyse liegt,bedingt durch die $N_2$-Entwicklung, zwischen $10^{-1}$ und $10^{-2}$ Torr.
Die Pyrolyseapparaturen bestehen in beiden Fällen aus einem Pyrolysekolben mit angeschlossener Kühlfalle gemäß der Skizze ( s.S.105 ). Der Pyrolysekolben wird mit Hilfe eines Öl- oder Metallbads beheizt. Die Natriumsalze werden aus einem Umkehrkölbchen langsam auf die heiße Glasoberfläche des Pyrolysekolbens gerieselt. Flüchtige Reaktionsprodukte werden bei laufender Vakuumpumpe in die Kühlfalle gezogen, wo sie auf der -196°C kalten Oberfläche des Kühlfingers ( oder in der Spiralkühlfalle selbst ) kondensieren. Je nach Art der weiteren Behandlung des Pyrolysats wird nun unterschiedlich verfahren. In der Regel wird der Kühlfinger bei geschlossenem Hahn nach Entfernen des flüssigen Stickstoffs mit kaltem Wasser auf ca. 0°C erwärmt.
Die flüchtigen Substanzen kondensieren im Produktkolben. Nach Belüftung mit $N_2$ wird eine Wägung durchgeführt, dann mit einem geeigneten Lösungsmittel ( $CCl_4$, $CDCl_3$ ) verdünnt und die Produktanalyse vorgenommen.

## 6.3. Beschreibung der Pyrolyseapparaturen und allgemeine Vorschrift zur Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen ( Flow Pyrolyse )

Die Pyrolyse der zumeist leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe erfolgt in einem 70 cm langen Quarzrohr, welches auf einer Länge von 30 cm mit einem Ringofen beheizt wird. Der Rohrinnendurchmesser beträgt 1 cm. Das Rohr wird entweder mit oder ohne Füllung aus Quarzringen betrieben. Die Substanzen werden durch ein Septum in das senkrecht stehende Rohr gespritzt. Hinter der beheizten Zone ist eine gewinkelte Spiralkühlfalle ( siehe Skizze S.105 ) angeschlossen, die auf -196°C gekühlt wird. Sämtliche Pyrolysen werden bei laufender Vakuumpumpe D 12 A durchgeführt. Nach beendeter Pyrolyse

VAKUUMLINIE



wird die Verbindung zur Pumpe geschlossen, die Spiralkühlfalle langsam auf Raumtemp. erwärmt und die Substanz in einen Produktkolben kondensiert. Nach Belüftung mit $N_2$ wird gegebenenfalls eine Wägung durchgeführt, dann mit einem geeigneten Lösungsmittel ( $CCl_4$, $CDCl_3$ ) verdünnt und die Produktanalyse vorgenommen.

Ich danke folgenden Herren und ihren Mitarbeitern für ihre Unterstützung:

Dr. D. Hasselmann ( Überlassung von Ausgangssubstanzen )
Dr. F. Scheidt und H. Raskopf ( Gaschromatographische Bestimmungen )
Dr. D. Müller und Dr. W. Dietrich ( Massen- bzw. NMR-Spektren).

Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl. Chem. I. Fleischhauer ( Durchführung von Versuchen zur Generierung von Bicyclo-[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yliden, Vergleichssubstanzen ) und Herrn K. Gomann ( Hilfe bei präparativen Arbeiten, photographische Bearbeitung der abgebildeten Spektren ).

7.1. Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on (33)

1.36 g ( 11.1 mmol ) sublimiertes Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (32)[107] werden in 40 ml absol. Ether gelöst. Die Lösung wird mit Argon gesättigt und in einer Pyrex-Ringapparatur bei 20°C 8.5 h mit einer 125W Philips HPK Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Die 48% Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on (33) und 44% Ausgangsmaterial enthaltende Reaktionsmischung wird vorsichtig i. Vak. eingeengt und der Rückstand durch präparative DC getrennt ( PSC-Fertigplatte Kieselgel $F_{254}$, E. Merck AG Darmstadt, Laufmittel: 10% Ether/90% Pentan ). Die erhaltenen Fraktionen enthalten neben Resten des Lösungsmittels noch 1 - 2% einer unbekannten Verunreinigung. Durch präparative GC ( Säule 1, 140°C, Inj. 140°C, Det. 140°C, 100 ml He/min ) erhält man 136 mg ( 10% ) Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on und 245 mg ( 18% ) Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on.

Das $^1$H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem in der Lit.[24] beschriebenen Spektrum.

7.2. Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34a)

240 mg ( 1.96 mmol ) Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on (33) werden zu einer Lösung von 365 mg ( 1.96 mmol ) Tosylhydrazid in 5.7 ml absol. Ethanol gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird 24 h auf -20°C abgekühlt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet: 487 mg ( 85% ) farblose Kristalle vom Schmp. 154 - 157°C.
Umkristallisation aus Methanol/Wasser liefert farblose Kristallnadeln vom Schmp. 157 - 159°C ( Zers. ).

IR (KBr): 3120 (NH), 3025 (C=C-H), 2915, 2845, 1595, 1405, 1338 ($-SO_2-N<$), 1292, 1270, 1183, 1170 ($-SO_2-N<$), 1118, 1092, 1054, 1027, 916, 868, 818, 770, 742, 708, 692, 667 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 1.3 - 1.75 (m; 2H), 1.8 - 2.15 (m; 2H), 2.45 (s; 3H, Ar-$CH_3$), 2.4 - 2.7 (m; 3H), 3.45 - 3.65 (m; 1H), 5.55 - 5.95 (m; 2H, olef. H), 7.25 - 7.85 (AA'BB'; 4H, Aromaten-H), 7.8 variabel (br.s; 1H, NH).

MS (70 eV): m/e (%) = 290 (2, $M^+$), 140 (8), 139 (33), 136 (10), 135 (100, $C_8H_{11}N_2^+$), 134 (11), 107 (26), 106 (11), 91 (40), 80 (40), 79 (35), 78 (19), 77 (17), 65 (12), 39 (11).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{18}N_2O_2S$ (290.37) | Ber. C 62.05 | H 6.25 | N 9.65 |
| | Gef. C 61.94 | H 6.20 | N 9.64 |

7.3. Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34b)

268 mg ( 0.81 mmol ) Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on (34a) werden in 10.0 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. 28 mg ( 0.85 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80% ige Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird mehrere Stunden gerührt. Anschließend Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i.Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 245 mg ( 85% ) weißes Kristallpulver.

7.4. 8-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (35)

0.5 ml $CCl_4$ ( spektroskopisch rein ) werden i.Vak. auf den mit flüssigem $N_2$ gekühlten Kühlfinger der Apparatur A kondensiert. Nach Drehung des Kühlfingers um 180° ( mit der $CCl_4$-Schicht in Richtung auf den Ausgang des Pyrolysekolbens ) werden 93 mg ( 0.30 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34b) bei 160 - 170°C und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr innerhalb 1 h gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Nach Belüften der Apparatur mit Argon wird der Kühlfinger mit kaltem Wasser erwärmt. Die rosarote Lösung von 8-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (35) in $CCl_4$ tropft

ab und wird aus der Kühlfalle abpipettiert.

IR ( $CCl_4$ ): 2030 ( $R_2C=N\oplus=N\ominus$ ) $cm^{-1}$.

8-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (35) zerfällt bei Raumtemp. innerhalb 1 min.

7.5. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34b)

a) 77 mg ( 0.25 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34b) werden bei 200 - 205°C und $10^{-2}$ Torr in Apparatur B gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Man erhält nach Umkondensieren 15 mg ( 57% ) gelbe Flüssigkeit. Nach GC ( Säule D, 60°C ) entsteht ein Gemisch verschiedener $C_8H_{10}$-Kohlenwasserstoffe.

Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ):
38 19.9 (4.3), 47 21.2 (1.9), 42 24.5 (8.1), 37 25.0 (3.3), 36 28.6 (8.9), 40 31.7 (2.4), 41 32.2 (2.4), 39 32.8 (7.4), 43 37.7 (2.0), 44 40.0 (54.2).
Bei der präparativen GC des Pyrolysegemisches ( Säule 8, 85°C, Inj. 100°C, Det. 90°C, 75 ml He/min ) erhält man 3-Methylcycloheptatrien anstelle von 44.

Vom Kühlfinger werden durch Abspülen mit Ether und Einengen i.Vak. ca. 2 mg ( $9.4 \cdot 10^{-6}$ mol ),ca. 8% bezogen auf Monomere, nichtflüchtige Bestandteile isoliert. Nach GC ( Säule B, 120°C ) entsteht ein komplexes Produktgemisch: 66 22.1%, Dimer B 7.1%, Dimer C 3.1%, unbekannte Substanzen zusammen 67.7%.
Durch GC/MS Kopplung ( 10-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen 814, 105°C ) können die Massenspektren zweier unbekannter Produkte dieses Gemisches aufgenommen werden.

Retentionszeit 12.8 min, 16% relativer Anteil:
MS (70 eV): m/e (%)= 197 (2, $M^+-CH_3$), 155 (10), 143 (13),

141 (10), 132 (65), 131 (24), 130 (10), 129 (16), 128 (17), 118 (12), 117 (100), 116 (12), 115 (23), 113 (11), 105 (16), 104 (34), 103 (16), 92 (17), 91 (78), 80 (22), 79 (47), 78 (33), 77(38), 68 (11), 67 (16), 65 (24).

Retentionszeit 13.8 min, 13% relativer Anteil:
MS (70 eV): m/e (%)= 197 (2, $M^+-CH_3$), 153 (10), 143 (16), 141 (107, 132 (75), 131 (29), 130 (10), 129 (15), 128 (16), 118 (13), 117 (93), 116 (13), 115 (32), 113 (15), 105 (18), 104 (38), 103 (16), 92 (23), 91 (100, $C_7H_7^+$), 80 (23), 79 (64), 78 (37), 77 (46), 67 (21), 66 (10), 65 (28).

b) 112 mg ( 0.36 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (34b) werden bei 250 - 255°C und $10^{-4}$ Torr in Apparatur A gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Man erhält nach Umkondensieren 16 mg ( 39% ) gelbe Flüssigkeit. Nach GC ( Säule D, 60°C ) entsteht ein Gemisch verschiedener $C_8H_{10}$-Kohlenwasserstoffe.

Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ):
38 20.0 (3.8), 47 21.3 (1.1), 42 24.7 (30.4), 37 25.1 (1.1), 36 28.9 (28.9), 40 31.9 (6.1), 41 32.4 (0.9), 39 33.0 (2.3), 43 37.2 (0.7), 44 37.8 (23.6).

Vom Kühlfinger werden durch Abspülen mit Ether und Einengen i.Vak. 9 mg ( $4.23 \cdot 10^{-5}$ mol, 23% bezogen auf Monomere ) nichtflüchtige Bestandteile isoliert. Nach GC ( Säule B, 120°C ) entsteht ein komplexes Produktgemisch: 66a 12.9%, Dimer B 1.1%, Dimer C 0.9%, unbekannte Substanzen zusammen 85.1%.

Die Ergebnisse sämtlicher Pyrolysen sind in den Tabellen auf S. 13 zusammengefaßt.

8.1. Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49a)

145 mg ( 1.19 mmol ) Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-on (32) werden in 0.5 ml absol. Ethanol gelöst und zu einer Lösung von 221 mg ( 1.19 mmol ) Tosylhydrazid in 5 ml absol. Ethanol gegeben. Nach Rühren über Nacht werden die Kristalle abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol ( ca. 3 ml ) gewaschen und i.Vak. getrocknet: 306 mg ( 89% ) weiße Kristalle vom Schmp. 222 - 223°C ( Lit.[20] 222 - 223°C ).

8.2. Natriumsalz von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49b)

200 mg ( 0.69 mmol ) Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49a) werden in 10.0 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran unter leichtem Erwärmen gelöst. 21 mg ( 0.70 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80% ige Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird 2 h gerührt. Anschließend erfolgt Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i.Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 171 mg ( 80% ) weißes Kristallpulver.

8.3. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49b)

112 mg ( 0.36 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-ontosylhydrazon (49b) werden bei 250°C und $10^{-2}$ Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift in Apparatur B pyrolysiert. Man erhält nach Umkondensieren 20 mg ( 53% ) farbloses Pyrolysat. Nach GC ( Säule H, 80°C ) entsteht ein Gemisch verschiedener $C_8H_{10}$-Kohlenwasserstoffe.

Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Benzol 17.9 (7.8), 47 23.0 (18.5), 48 24.9 (2.5), 46 27.6 (68.0), 39 36.1 (1.4).

9.1. 8,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on (125)[26]

10.0 g ( 0.12 mol ) 1,3-Cyclohexadien ( Ega Chemie, Gehalt 99% ) werden mit 10.4 g ( 0.07 mol ) Dichloracetylchlorid in 100 ml Petrolether gelöst und zum Sieden erhitzt. 6.81 g ( 0.07 mol ) Triethylamin in 40 ml Petrolether werden zugetropft. Es beginnt die Abscheidung von Triethylaminhydrochlorid. Man kocht 1 h unter Rückfluß, gibt nach Abkühlung Wasser zu und trennt die organische Phase ab. Die organische Phase wird mit 5 proz. Salzsäure und mehrfach mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat engt man ein. Der Rückstand wird i.Vak. destilliert: 8.38 g ( 42% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75 - 77°C/0.03 Torr.
Nach GC ( Säule C, 130°C, Ret.-Zeit 11.4 min, oder Säule D, 130°C, Ret.-Zeit 25.7 min ) beträgt die Reinheit 98%.

9.2. Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on (50)[26]

24.2 g ( 0.074 mol ) frisch destilliertes Tri-n-butylzinnhydrid werden unter Ar-Atmosphäre in 25.0 ml absol. Cyclohexan gelöst und zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von 7.0 g ( 0.037 mol ) 8,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on und 55 mg ( 0.33 mmol ) Azobisisobutyronitril in 25.0 ml absol. Cyclohexan wird innerhalb 2.0 h zugetropft. Man kocht 1 h unter Rückfluß und fraktioniert dann direkt i.Vak.: 4.65 g Rohprodukt vom Sdp. 85 - 90°C/15 Torr.
Das hauptsächlich mit Tri-n-butylzinnhydrid verunreinigte Rohprodukt wird durch präparative GC gereinigt ( Säule 3, 125°C, Inj. 120°C, Det. 120°C, 200 ml He/min ). Man erhält 2.98 g ( 68% ) Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on (50) mit einer Reinheit von 99%.

9.3. Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51a)

1.00 g ( 8.11 mmol ) Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-on (50) werden zusammen mit 1.52 g ( 8.16 mmol ) p-Toluolsulfonsäure-

hydrazid in 9.0 ml absol. Ethanol gelöst und 1 h am Rückfluß gekocht. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird das Tosylhydrazon durch Animpfen zur Kristallisation gebracht. Man erhält 1.93 g ( 6.64 mmol ) Rohprodukt, welches durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt wird: 1.70 g ( 71% ) farblose Kristalle vom Schmp. 134 - 135°C.

IR (KBr): 3205, 3025, 2920, 2850, 1595, 1493, 1446, 1390, 1328 ($-SO_2-N<$), 1305, 1289, 1188, 1161 ($-SO_2-N<$), 1092, 1004, 985, 912, 882, 842, 816, 800, 780 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 1.25 - 2.10 (m; 5H), 2.45 (s; 3H, Ar-$CH_3$), 2.5 - 3.2 (m; 2H), 3.2 - 3.7 (m; 1H), 5.75 - 6.0 (m; 2H, olef.-H), 7.15 - 8.0 (AA'BB'; 4H, Aromaten-H), 7.7 variabel (br.s; 1H, N-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 290 (1, $M^+$), 139 (26), 135 (100, $C_8H_{11}N_2^+$), 105 (13), 95 (17), 93 (22), 92 (13), 91 (62), 80 (26), 79 (46), 78 (17), 77 (25), 55 (21), 41 (20), 39 (19).

$C_{15}H_{18}N_2O_2S$ (290.37) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65
Gef. C 62.11 H 6.27 N 9.65

9.4. Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51b)

1.00 g ( 3.44 mmol ) Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51a) werden in 25.0 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. 104 mg ( 3.47 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80% ige Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird 2 h gerührt. Anschließend Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i. Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 980 mg ( 91% ) weißes Kristallpulver.

9.5. 7-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (52)

0.7 ml $CCl_4$ ( spektroskopisch rein ) werden i.Vak. auf dem Kühlfinger der Apparatur A kondensiert. Der Kühlfinger wird um 180° ( mit der $CCl_4$-Schicht in Richtung auf den Ausgang des Pyrolysekolbens ) gedreht. 87 mg ( 0.28 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51b) werden bei 200°C und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Die rote Diazoverbindung schlägt sich deutlich sichtbar als Belag auf dem $CCl_4$ nieder. Nach Belüften der Apparatur mit Argon wird der Kühlfinger mit kaltem Wasser erwärmt. Die rosarote Lösung von 7-Diazobicyclo-[4.2.0]oct-2-en (52) in $CCl_4$ tropft ab und kann aus der Kühlfalle abpipettiert oder erneut eingefroren werden.

IR ($CCl_4$): 2030 ($R_2C=N^+=N^-$) $cm^{-1}$.

7-Diazobicyclo[4.2.0]oct-2-en (52) zerfällt bei Raumtemp. innerhalb weniger Minuten.

9.6. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51b)

1.650 g ( 5.28 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51b) werden bei 200°C und $10^{-3}$ Torr pyrolysiert. Das Salz wird in 3 Portionen eingesetzt. Der Pyrolysekolben wird während der Pyrolyse gewechselt. Verwendet wird Apparatur B mit Spiralkühlfalle. Man erhält nach Umkondensieren 550 mg ( 98% ) gelbe Flüssigkeit. Nach GC ( Säule B, 30°C ) entsteht ein Gemisch verschiedener $C_8H_{10}$-Kohlenwasserstoffe.

Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ):
38 5.2 (21.8), 47 5.3 (0.5), 42 5.5 (3.4), 37 6.0 (18.2), 36 7.3 (42.1), 39 11.3 (8.7), 41 11.5 (0.2), 43 15.0 (1.6).

Durch präparative GC ( Säule 4, 70°C, Inj. 130°C, Det. 120°C,

150 ml He/min ) erhält man folgende Fraktionen ( Retentionszeiten 43.0, 63.0, 80.0, 97.0, 112 min ): 38 98.3%; 37 83.4% + 42 15.2%; 36 98.1%; 39 78.8% + 21.2% Verunreinigungen; 43 70%.
Erneute Trennung der Fraktion mit Retentionszeit 63.0 min ( Säule 7, 60°C, Inj. 100°C, Det. 100°C, 100 ml He/min ) ergibt reines 37 und 42.

cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38):

IR (Film): 3090 ($\geq C=C\overset{H}{\underset{H}{<}}$), 3010 (C=C-H), 1810, 1580, 1440, 1390, 1040, 1004, 988, 900 ($CH_2$=CH o.o.p.), 801 (cis HC=CH o.o.p.), 669 $cm^{-1}$.

UV (n-Hexan): $\lambda_{max}$ ($lg\varepsilon$) = 219.2 (4.56), 225.6 (4.52), 240.8 (Schulter, 4.02 ), 258.1 nm ( Schulter, 3.92).

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$): $\delta$ = 4.95 - 5.45 (m; 6H), 5.85 - 7.05 (m; 4H).

MS (70 eV): m/e (%) = 106 (19, $M^+$), 105 (22, $M^+ - 1$), 91 (100), 79 (36), 78 (57), 77 (33), 65 (21), 53 (11), 52 (12), 51 (25), 49 (12), 41 (11), 39 (33).

$C_8H_{10}$ (106.17) Ber. C 90.51 H 9.49
Gef. C 90.77 H 9.52

Hydrierung von 2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) bei Raumtemp. und Normaldruck mit Platin/Aktivkohle ( Ether, 1.5 h ) liefert nach präparativer GC ( Säule 4, 70°C, Inj. 130°C, Det. 120°C, 150 ml He/min ) 3-Methylheptan.
Das $^1$H-NMR-Spektrum stimmt mit dem einer authentischen Probe ( E. Merck AG, Darmstadt ) überein.

Die Ergebnisse sämtlicher Pyrolysen sind in der Tabelle 3 auf S. 25 zusammengefaßt.

10.1. 1-N-Morpholinocyclopent-1-en (127)[108]

504.0 g ( 6.00 mol ) Cyclopentanon und 786.0 g ( 9.00 mol ) Morpholin werden zusammen mit 0.2 g ( 1.05 mmol ) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 1.5 l Benzol gelöst und 20 h am Wasserabscheider gekocht. Nach Einengen wird der Rückstand i.Vak. destilliert: 752.0 g ( 82% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 53 - 55°C/0.1 Torr.
IR- und das $^1$H-NMR-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[82] angegebenen Spektren.

10.2. 2-N-Morpholinobicyclo[3.2.1]octan-8-on (128)[60,61]

250.0 g ( 1.63 mol ) 1-N-Morpholinocyclopent-1-en (127) werden in 500 ml absol. 1,4-Dioxan gelöst und auf 0 - 5°C gekühlt. Unter Rühren werden im Verlauf von 2 - 3 h 128.0 g ( 2.28 mol ) Acrolein zugetropft. Die Temp. wird um 5°C gehalten. Anschließend wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i.Vak. ( 15 Torr, Temp. Heizbad 55°C ) wird der Rückstand in zwei gleichgroßen Portionen i.Vak. destilliert. Die Destillation muß wegen der starken Rückstandsbildung des Produkts rasch erfolgen, wobei zeitweilige Kristallisation des Destillats am Kühlfinger durch Erwärmen beseitigt werden muß: 189.5 g ( 55% ) leicht gelbes Öl vom Sdp. 136 - 137°C/0.01 Torr.
IR- und das $^1$H-NMR-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[82] angegebenen Spektren.

10.3. 8,8-Ethylendioxi-2-N-morpholinobicyclo[3.2.1]octan (129)

76.0 g ( 0.36 mol ) 2-N-Morpholinobicyclo[3.2.1]octan-8-on (128) werden mit 222.5 g ( 3.60 mol ) Ethylenglykol und 68.4 g ( 0.36 mol ) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat unter starkem Rühren langsam auf 80 - 85°C erhitzt. Man hält 2 h auf 80 - 85°C. Nach Abkühlen auf Raumtemp. erfolgt Eingießen in eine Lösung von 87.4 g ( 1.56 mol ) Kaliumhydroxid

in 0.5 l Wasser und Verdünnen auf das Doppelte des Volumens. Nach mehrfacher Extraktion mit Dichlormethan wird die organische Phase zweimal mit Wasser, einmal mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen ergibt die Destillation i.Vak. 63.17 g ( 67% ) leicht gelbes Öl vom Sdp. 111 - 116°C/ $3 \cdot 10^{-3}$ Torr.

10.4. 8,8-Ethylendioxi-2-N-morpholinobicyclo[3.2.1]octan-N-oxid (130)[60,82]

174.0 g ( 0.69 mol ) 8,8-Ethylendioxi-2-N-morpholinobicyclo 3.2.1 octan (129) werden in 380 ml Methanol gelöst und zusammen mit 144.0 g einer 35 proz. Lösung von Wasserstoffperoxid in Wasser 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird eine wässrige Aufschlämmung von Platinmohr[117] portionsweise im Verlauf von 2 Tagen zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist. Nach Filtration wird die farblose Lösung auf 5 - 6 100 ml Zweihalskolben verteilt und i.Vak. eingeengt. Man erhält 184.8 g ( 100% ) farblosen, glasartig erstarrten Rückstand.

10.5. Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (61)

a) 107.2 g ( 0.398 mol ) 8,8-Ethylendioxi-2-N-morpholinobicyclo[3.2.1]octan-N-oxid (130) werden in 3 Portionen langsam auf 180°C erhitzt. Flüchtige Reaktionsprodukte werden bei 1 Torr mit Hilfe eines durchgeleiteten $N_2$-Stroms in einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangen. Das Pyrolysat wird in der doppelten Menge Ether aufgenommen und mit 90 ml 6N Salzsäure unter heftigem Rühren 0.5 h gekocht. Danach wird der Vorgang mit der gleichen Menge frischer 6N Salzsäure wiederholt. Die Etherphase wird abgetrennt, die wässrigen Phasen werden mit Ether und Pentan extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.

Der Rückstand wird i.Vak. fraktioniert:
12.6 g ( 26% ) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 88°C/14 Torr und 9.4 g ( 14% ) 8,8-Ethylendioxibicyclo[3.2.1]oct-2-en (81b) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 95 - 120°C/14 Torr.

b) 41.0 g ( 0.246 mol ) 8,8-Ethylendioxibicyclo[3.2.1]oct-2-en (81b) werden mit 80 ml Dioxan und 120 ml 2N Salzsäure 20 h gekocht. Aufarbeitung wie unter a).
Destillation i.Vak. liefert 22.4 g ( 74% ) Bicyclo[3.2.1]-oct-2-en-8-on (61).
Die IR- und $^1$H-NMR-Spektren beider Substanzen sind identisch mit den in der Lit.[82] angegebenen Spektren.

10.6. Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62)[25]

26.7 g ( 0.22 mol ) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (61), verunreinigt mit 5% 8,8-Ethylendioxibicyclo[3.2.1]oct-2-en (81b), werden in 3.5 l wasser- und sauerstoffreiem Pentan ( getrocknet über $P_2O_5$, anschließend SC über $Al_2O_3$, basisch, Aktivitätsstufe I ) gelöst. Unter äußerer Eiskühlung wird in einem 4 l Pyrex-Gefäß 4.5 h mit einer 1200 W Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Man filtriert vom Polymermaterial ab und destilliert Pentan bei Normaldruck ab. Der Rückstand wird i.Vak. fraktioniert: 18.4 g ( 69% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 81 - 91°C/12 Torr.
Nach GC ( Säule A, 130°C ) sind 4 Produkte ( Ret.-Zeit 61 10.2, ? 10.5, 62 11.0, 81b 16.1 min ) im Verhältnis 64 : 5 : 24 : 5 neben kleineren Verunreinigungen enthalten. Die Produktverhältnisse schwanken bei verschiedenen Photolysen nur wenig.
Präparative GC ( Säule 1, 150°C, Inj. 150°C, Det. 150°C, 120 ml He/min ) ergibt folgende Fraktionen: 9.0 g ( 34% ) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (61), 1.1 g ( 4% ) 61, 62 und ?, 3.0 g ( 11% ) Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) ( 94% Reinheit ) + 1% 61 + 4% 81b + 4% unbekannte Verunreinigungen.

Für präparative Zwecke wird 62 ohne weitere Reinigung eingesetzt. Durch erneute präparative GC ( Säule 1, 140°C, Inj. 150°C, Det. 150°C, 120 ml He/min ) erhält man Bicyclo-[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) mit 99.5% Reinheit.
Das IR- und das $^1$H-NMR-Spektrum stimmen mit den Angaben in der Lit.[25] überein.

10.7. Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a)

554 mg ( 4.53 mmol ) Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) werden zu einer etwa 40°C warmen Lösung von 843 mg ( 4.53 mmol ) Tosylhydrazid in 8 ml absol. Ethanol gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird 24 h auf -20°C abgekühlt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol ( ca. 3 ml ) gewaschen und i.Vak. getrocknet: 1081 mg ( 82% ) weißes Kristallpulver vom Schmp. 157 - 158°C.
Umkristallisation aus Methanol/Wasser liefert farblose Nadeln vom Schmp. 159 - 161°C ( Zers. ).

IR (KBr): 3205 (NH), 3020 (C=C-H), 2915, 2855, 1675, 1630, 1595, 1404, 1336 ($-SO_2-N\leq$), 1284, 1183, 1165 ($-SO_2-N\leq$), 1120, 1088, 1025, 907, 814, 778, 770, 744, 662 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 1.2 - 2.7 (m; 6H, aliphat. Ring-H), 2.45 (s; 3H, Ar-$CH_3$), 3.2 - 3.8 (m; 2H, Brückenkopf-H), 5.4 - 6.2 (m; 2H, olefin-H), 7.2 - 8.1 (AA'BB'; 4H, Aromaten-H), 7.7 variabel (br.s; 1H, NH).

MS (70 eV): m/e (%) = 139 (21, $C_7H_7SO^+$) 137 (28), 135 (100, $C_8H_{11}N_2^+$), 107 (13), 106 (41), 105 (45), 93 (11), 92 (18), 91 (90), 81 (10), 79 (43), 78 (34), 77 (30), 57 (13), 55 (32), 53 (10), 51 (10), 41 (32), 39 (27).

$C_{15}H_{18}N_2O_2S$ (290.37) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65
Gef. C 61.97 H 6.21 N 9.66

10.8. Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosyl-hydrazon (63b)

1492 mg ( 5.14 mmol ) Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a) werden in 21.5 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. 155 mg ( 5.16 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80% ige Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird 3 h gerührt. Anschließend erfolgt Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i.Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 1348 mg ( 84% ) weißes Kristallpulver.

10.9. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b)

a) 221 mg ( 0.71 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b) ( 99.5% Reinheit ) werden bei 200 - 205°C und $2 \cdot 10^{-2}$ Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Verwendet wird Apparatur B mit Spiralkühlfalle. Man erhält nach Umkondensieren 52 mg ( 69% ) gelb gefärbte Flüssigkeit. Nach GC ( Säule B, 30°C ) entsteht ein Gemisch verschiedener $C_8H_{10}$-Kohlenwasserstoffe.

Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 38 5.9 (7.9), 47 6.0 (0.8), 37 6.8 (5.0), 36 8.5 (34.3), 28 8.8 (9.9), 40 9.8 (21.0), 39 13.8 (7.0), 41 14.0 (7.1). Säule F, 60°C. Retentionszeiten ( min ): 38 16.9, 47 17.8, 37 21.0, 36 24.2, 28 24.7, 40 26.8, 41 27.3, 39 27.8.

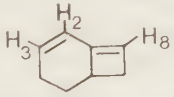
Aus der Kühlfalle werden die nichtflüchtigen Bestandteile mit Ether ausgespült. Nach Einengen i.Vak. erhält man 7 mg ( 0.03 mmol, 11% bezogen auf Monomere ) farblose Flüssigkeit.
GC: Säule C, 120°C. Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Dimer A, 32.8 (4), 66a 40.2 (71), Dimer B, 45.1 (12), Dimer C, 46.2 (11).

b) 1348 mg ( 4.31 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b) ( 97% Reinheit ) werden bei 205 - 210°C und $10^{-2}$ Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Wegen der größeren Salzmenge wird mit zwei Portionen und mit Wechsel des Pyrolysekolbens gearbeitet. Man erhält nach Umkondensieren 311 mg ( 68% ) gelb gefärbte Flüssigkeit.
GC: Säule A, 30°C. Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 38 8.2 (7.8), 47 8.4 (0.2), 37 9.5 (8.9), 36 11.5 (40.4), 28 12.0 (11.9), 40 13.1 (11.4), 39 18.2 (5.1), 41 18.6 (12.4).

Durch präparative GC ( Säule 7, 45°C, Inj. 80°C, Det. 95°C, 80 ml He/min, Einspritzmenge 120 µl verdünnte Lösung ) erhält man folgende Fraktionen ( Ret.-Zeiten 29.5, 42.0, 47.0, 84.0, 93.0 min ): 37 + 38, 28 + 36, 40 + Verunreinigungen, 39 + 41, 41 + 39.
Erneute Trennung der Fraktion mit Retentionszeit 47.0 min bei gleichen Bedingungen ergibt ca. 10 mg ( 3.2%, bezogen auf eingesetztes Pyrolysat ) Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40). Reinheit nach GC ( Säule D, 50°C ) 97.9%.

IR ($CCl_4$): 3025 (C=C-H), 2910, 2855, 2830, 1629, 1450, 1428, 1307, 1222, 1198, 1178, 1100, 983, 924, 913, 850, 694, 645 $cm^{-1}$.

UV (n-Hexan): $\lambda_{max}$ (lgε) = 240 (4.11), 271.5 nm (Schulter, 3.55).




$^1$H-NMR (250 MHz, $CCl_4/CDCl_3$): δ = 1.3 - 1.55 (m; 1H), 1.95 - 2.35 (m; 4H), 2.5 - 2.7 (m; 2H), 5.53 (s; 1H, H-8), 5.75 - 5.85 (m; 1H, H-3), 6.0 - 6.15 ("d"; 1H, H-2).

MS (70 eV): m/e (%) = 107 (6, $M^+ + 1$), 106 (51, $M^+$), 105 (41), 91 (100, $C_7H_7^+$), 79 (26), 78 (56, $M^+ - C_2H_4$), 76 (25), 65 (12), 63 (8), 54 (7), 53 (11), 52 (21), 39 (24).

$C_8H_{10}$ (106.17) Ber. C 90.51 H 9.49
Gef. C 90.60 H 9.57

Hydrierung von Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40) bei Normaldruck und Raumtemp. mit Palladium/Aktivkohle ( Dauer 1 h ) liefert Bicyclo[4.2.0]octan. Die Identität der Substanz wird durch Retentionszeitvergleich auf zwei GC Säulen ( Säule A, 30°C und Säule D, 50°C ) mit einer authentischen Probe Bicyclo[4.2.0]octan[22] bestimmt.

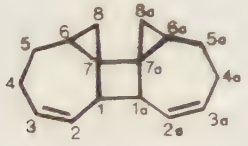
Die Fraktionen mit den Retentionszeiten 29.5 und 42.0 min ( s.o. ) können durch erneute präparative GC ( Säule 4, 70°C, Inj. 100°C, Det. 120°C, 200 ml He/min ) getrennt werden.

Aus der Kühlfalle werden die nicht flüchtigen Bestandteile mit $CCl_4$ ausgespült. Nach Einengen i.Vak. erhält man 79 mg ( 0.37 mmol, 17% bezogen auf Monomere ) farblose Flüssigkeit.
GC: Säule A, 120°C. Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Dimer A 58.6 (1), 66a 70.8 (77), Dimer B 79.7 (12), Dimer C 82.0 (10).

Durch präparative GC ( Säule 5, 110°C, Inj. 140°C, Det. 140°C, 210 ml He/min ) erhält man bei Einspritzung von je 100 µl Dimerenlösung ( 15 Vol-% ) folgende Fraktionen ( Ret.-Zeiten 2.95 - 3.30, 3.30 - 3.70 h ): 96% 66a + 2% Dimer B + 2% unbekannte Substanz, 50% 66a + 28% Dimer B + 12% Dimer C + 9% unbekannte Substanz. Erneute Trennung der ersten Fraktion ergibt 99% reines 66a als wachsartigen Feststoff vom Schmp. 29 - 30°C.

IR ($CCl_4$): 3048 (Cyclopropyl-H und/oder C=C-H), 3005 (C=C-H), 2985, 2912, 2878, 2853, 2830, 1732, 1648, 1448, 1433, 1404, 1225, 1215, 1140, 1000, 912, 888, 835, 700, 667, 641 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.35 - 0.55 (m; 6H, Cyclopropyl-H), 1.10 - 1.25 (m; 2H), 1.95 - 2.25 (m; 6H), 2.90 ("s"; 2H, Cyclobutyl-H), 3.58 ("s"; 4H, olef.-H).




$^{13}$C-NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.2 (t; C-8, C-8a), 17.8 (d; C-6, C-6a), 28.3 (t; C-5, C-5a), 30.2 (s; C-7, C-7a), 30.4 (t; C-4, C-4a), 49.0 (d; C-1, C-1a), 128.9 (d; C-2, C-2a oder C-3, C-3a), 132.9 (d; C-3, C-3a oder C-2, C-2a).

MS (70 eV): m/e (%) = 212 (15, $M^+$), 197 (9, $M^+ - CH_3$), 185 (13), 183 (10), 171 (11), 169 (17), 156 (16), 155 (30, $M^+ - C_4H_9$), 145 (11), 143 (28), 142 (16), 141 (29), 133 (11), 132 (80), 131 (28), 130 (21), 129 (43), 128 (37), 127 (10), 119 (21), 118 (16), 117 (79), 116 (13), 115 (38), 106 (17), 105 (37), 104 (27), 103 (12), 93 (17), 92 (19), 91 (100, $C_7H_7^+$), 80 (16), 79 (43), 78 (27), 77 (42), 67 (23), 65 (24).

| | | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{20}$ (212.34) | Ber. C 90.51 | H 9.49 |
| | Gef. C 90.49 | H 9.42 |

Durch GC/MS Kopplung ( 10-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen 814, 105°C ) können die Massenspektren von Dimer B und Dimer C registriert werden.

Dimer B
MS (70 eV): m/e (%) = 197 (3, $M^+ - CH_3$), 155 (15), 143 (22), 142 (11), 141 (18), 132 (32), 131 (20), 130 (17), 129 (36), 128 (35), 127 (17), 118 (15), 117 (56), 116 (15), 115 (38), 106 (11), 105 (28), 104 (23), 103 (13), 93 (16), 92 (18), 91 (100), 89 (10), 81 (107, 80 (20), 79 (53), 78 (38), 77 (54), 67 (26), 65 (28).

Dimer C
MS (70 eV): m/e (%) = 197 (2, $M^+ - CH_3$), 155 (16), 143 (20), 141 (18), 132 (57), 131 (21), 130 (17), 129 (29), 128 (29), 127 (12), 118 (10), 117 (70), 116 (11), 115 (33), 106 (12), 105 (28), 104 (29), 103 (16), 102 (11), 93 (10), 92 (16), 91 (100, $C_7H_7^+$), 80 (16), 79 (42), 78 (31), 77 (46), 67 (23), 65 (26).

Pyrolyse von 50 µl einer Lösung der Dimeren in $CCl_4$ ( 89% 66a, 2% Dimer B, 7% Dimer C; Säule C, 120°C ) bei 200 - 205°C und $10^{-3}$ Torr in einem 30 cm langen, mit Raschigringen gefüllten Quarzrohr ( Einspritzung durch Septum direkt in die heiße Zone ) liefert ein Gemisch, bestehend aus 90% 66a, 2% Dimer B, 6% Dimer C ( Säule C, 120°C ).

c) 214 mg ( 0.68 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b) ( 99.5% Reinheit ) werden bei 200°C und 0.9 - 1 Torr pyrolysiert. Zur Einstellung des Drucks wird über ein Reduzierventil getrocknetes $N_2$ ( 50 ml/min ) in einen Dreihals-Pyrolysekolben geleitet. Flüchtige Produkte werden bei laufender Vakuumpumpe in eine 35 cm lange Spiralkühlfalle gezogen. Man erhält nach Umkondensieren 35 mg ( 48% ) gelbe Flüssigkeit.
GC: Säule A 30°C. Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 38 6.6 (10.9), 37 7.6 (8.3), 36 9.5 (43.2), 28 9.9 (9.6), 40 11.1 (18.1), 39 15.8 (1.6), 41 16.2 (5.1).

Aus der Kühlfalle werden nichtflüchtige Bestandteile mit $CCl_4$ ausgespült. Nach Einengen i.Vak. erhält man 7 mg ( 0.03 mmol, 10% bezogen auf Monomere ) farblose Flüssigkeit.
GC: Säule A, 120°C: relativer Anteil ( Prozent ): Dimer A (3), 66a (76), Dimer B (11), Dimer C (9).

d) 334 mg ( 1.07 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63b) ( 97% Reinheit ) werden bei 200°C und $10^{-2}$ Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift in Apparatur B pyrolysiert. Das Pyrolysat befindet sich als weißer Belag auf dem Kühlfinger. Auf diese Schicht werden

ca. 1 ml Perfluorbut-2-in ( PCR Research Chemicals,Inc., Gainesville, Florida ) kondensiert. Nach Belüften der Apparatur mit $N_2$ und Aufwärmen des Kühlfingers tropft die Lösung in die Spitze der Kühlfalle.
Nach GC ( Säule B, 40°C/120°C ) sind neben Monomeren und Dimeren nur 5% eines unbekannten Abfangaddukts entstanden.

Die Ergebnisse sämtlicher Pyrolysen sind in der Tabelle 6 auf S. 41 zusammengefaßt.

11.1. Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71a)

1.00 g ( 8.18 mmol ) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (61) werden mit 1.52 g ( 8.16 mmol ) Tosylhydrazid in 14 ml Methanol gelöst und 0.4 h am Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 4 ml heißem Wasser läßt man auf Raumtemp. abkühlen und filtriert die Kristalle ab. Die Kristalle werden aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 1995 mg ( 84% ) farblose Kristalle vom Schmp. 184 - 185°C ( Lit.[22] 182.5 - 183.5°C ).

IR (KBr): 3215 (NH), 3030 (=C=C-H), 2960, 2930, 2900, 2865, 2840, 2800, 1680, 1642, 1594, 1492, 1445, 1433, 1397, 1343, 1334 ($-SO_2-N=$), 1311, 1293, 1235, 1221, 1187, 1170, ($-SO_2-N=$), 1148, 1122, 1094, 1020, 1005, 979, 931, 920, 885, 868, 843, 819, 775, 742, 709, 670 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 1.6 - 2.2 (m; 4H), 2.3 - 3.3 (m; 4H), 2.4 (s; 3H, Ar-$CH_3$), 5.2 - 5.9 (m; 2H), 7.1 - 8.0 (AA'BB'; 4H, Aromaten-H), variabel (br.s; 1H, N-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 290 (5, $M^+$), 136 (10), 135 (100, $C_8H_{11}N_2^+$), 134 (10), 107 (11), 106 (39), 105 (42), 92 (10), 91 (67), 79 (30), 78 (32), 77 (21), 65 (20), 40 (18).

11.2. Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71b)

350 mg ( 1.21 mmol ) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71a) werden in 8 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. 38 mg ( 1.31 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80% ige Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird 2 h gerührt. Anschließend erfolgt Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i.Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 319 mg ( 85% ) weißes Kristallpulver.

11.3. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71b)

249 mg ( 0.80 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71b) werden bei 200 - 210°C und $10^{-3}$ Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Verwendet wird Apparatur B mit Spiralkühlfalle. Man erhält nach Umkondensieren 79 mg ( 93% ) farbloses Pyrolysat. Nach GC ( Säule A, 30°C ) sind 97.1% Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28) neben 2.9% unbekannter Verunreinigungen enthalten. IR-, $^1$H-NMR- und MS-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[22] beschriebenen Spektren.

Die Ergebnisse sämtlicher Pyrolysen sind in der Tabelle 8 auf S. 52 zusammengefaßt.

11.4. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71b) mit Basenüberschuß

130 mg ( 0.42 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71b) werden mit 84 mg ( 2.91 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80% ige Anreibung in Paraffinöl ) gemischt und bei 200°C und $2 \cdot 10^{-2}$ Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Man erhält nach Umkondensieren 34 mg ( 77% ) farbloses Pyrolysat.

Nach GC ( Säule D, 60°C ) sind 88.4% Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28), 8.1% Bicyclo[3.2.1]oct-2-en[70] und 3.5% Nebenkomponenten enthalten.

## 12. Flow Pyrolysen

### 12.1. 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37) und 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) durch Pyrolyse von 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36)

597 mg ( 5.62 mmol ) 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) werden in Portionen von 40 - 50 µl bei 330°C und 0.15 Torr wie auf S.104 beschrieben pyrolysiert: 588 mg ( 98.5% ) gelbe Flüssigkeit, Gemisch von 48% 4-Methylenbicyclo[3.2.0]-hept-2-en (37) und 51% 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39). Präparative GC ( Säule 4, 70°C, Inj. 100°C, Det. 120°C, 200 ml He/min ) ergibt folgende Fraktionen: 98% 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37), 76% 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39). Die $^1$H-NMR-Spektren von 37 und 39 entsprechen den in der Lit.[32] angegebenen Spektren.

### 12.2 cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) durch Pyrolyse von 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36)

Jeweils 35 - 38 mg ( 0.33 - 0.36 mmol ) 7-Methylenbicyclo-[4.1.0]hept-2-en (36) werden im Temperaturintervall 174 - 220°C ( 174, 186, 196, 209 und 220°C ) und 0.002 Torr wie auf S.104 beschrieben pyrolysiert: 21 - 35 mg ( 55 - 97% ) leicht gelbe Flüssigkeit. Die Zusammensetzung ist in der Tabelle auf S.128 angegeben. Zur präparativen Darstellung von cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) wird eine Temperatur gewählt, bei der ein größtmöglicher Anteil des gesuchten Olefins gebildet wird.

| Temp. °C | Druck Torr | 36 | 38 | 37 | 39 | "Umsatz" | 38+39 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 173.6 | $2 \cdot 10^{-3}$ | 78.3 | 6.5 | 10.4 | 3.6 | 20.5 | 10.1 |
| 185.5 | " | 75.4 | 9.7 | 11.8 | 2.0 | 23.5 | 11.7 |
| 196.5 | " | 28.8 | 17.8 | 34.9 | 17.1 | 69.8 | 34.9 |
| 209.0 | " | 4.8 | 14.1 | 49.0 | 31.3 | 94.4 | 45.3 |
| 220.3 | " | 1.3 | 5.4 | 51.1 | 41.0 | 97.5 | 46.4 |

481 mg ( 4.53 mmol ) 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) werden in 4 Portionen bei 190 - 192°C und 0.005 Torr wie auf S.104 beschrieben pyrolysiert: 446 mg ( 93% ) leicht gelbe Flüssigkeit, Gemisch von 15% cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38), 30% 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37), 32% Ausgangsmaterial, 13% 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) und 10% weitere kleinere Komponenten.
Präparative GC ( Säule 8, 70°C, Inj. 90°C, Det. 85°C, 70 ml He/min ) ergibt cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38) mit 98% Reinheit.

12.3. 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47)

1.00 g ( 9.41 mmol ) Cycloocta-1,3,5-trien (43) ( 97% Reinheit ) werden in Portionen von 50 µl bei 500°C und 0.01 Torr wie auf S.104 beschrieben pyrolysiert: 794 mg ( 79% ) gelbes Pyrolysat, Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe, Anteil 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) 3 - 4%.
Präparative GC ( Säule 8, 80°C, Inj. 120°C, Det. 100°C, 85 ml He/min ) ergibt eine Fraktion mit 35 min Retentionszeit: 15 - 20 mg ( 1.5 - 2%, bezogen auf 43 ) 47 als farblose Flüssigkeit. Reinheit nach GC ( Säule D/(F), 60°C ) 99%.

IR (Film): 3075 ($\succ C=C\prec^{H}_{H}$), 3035 ($\succ C=C-H$), 3000, 2975, 2925, 2860, 2815, 1639, 1430, 1370, 1200, 1160, 994, 918, 809, 770, 757, 682, 649 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 2.05 - 2.65 (dd, "AB"; 2H, allyl.-H), 2.95 (m; 1H, tert. allyl.-H), 4.95 - 6.0 (ABX; 3H), 5.6 - 6.0 (m; 4H, Ring olef.-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 107 (5, $M^+ + 1$), 106 (51, $M^+$), 105 (28), 103 (10), 91 (100, $C_7H_7^+$), 79 (42), 78 (75), 77 (39), 65 (13), 53 (6), 52 (10), 51 (22), 41 (6), 39 (23).

$C_8H_{10}$ (106.17) Ber. C 90.51 H 9.49
Gef. C 90.41 H 9.36

Eine Probe 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47) wird in Ether bei Raumtemp. und Normaldruck über Platin/Aktivkohle 1.5 h hydriert. Man erhält Ethylcyclohexan (118), welches durch Retentionszeitvergleich ( Säule F, 50°C und Säule G, 50°C ) mit einer authentischen Probe identifiziert wird.

Die Fraktion der präparativen GC mit 44 min Retentionszeit wird durch erneute GC ( Säule 9, 70°C, Inj. 120°C, Det. 125°C, 100 ml He/min ) in 4 Fraktionen mit 26.5, 34.0, 50.5 und 77.5 min Retentionszeit getrennt. Die Fraktion mit 34.0 min Retentionszeit besteht aus Tricyclo[3.2.1.$o^{2,7}$]-oct-3-en (46).
Das $^1$H-NMR-Spektrum ist im Einklang mit der geforderten Struktur.

$^1$H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 0.70 (d; 2H, Cyclopropyl-H), 1.3 - 1.7 (m; 5H), 2.50 (quint.; 1H, allyl.-Brückenkopf-H); 5.75 - 6.0 (m; 2H, olef.-H).

## 12.4. Pyrolysen zur Stabilitätsüberprüfung einzelner Olefine

Die Durchführung der Pyrolysen erfolgt wie auf S.104 beschrieben. Die Analyse der Substanzen wird mittels GC auf zwei Säulen ( Säule B, 40°C und Säule D, 50°C ) durchgeführt.

a) 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (37)
22 mg ( 0.21 mmol ) 37 ( 97.4% ) werden bei 200°C und $10^{-3}$ Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhält man 21 mg ( 95% ) Pyrolysat, bestehend aus 96.6% 37.

b) Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (28)
16 mg ( 0.15 mmol ) 28 ( 99.9% ) werden bei 210°C und $10^{-3}$ Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhält man 16 mg ( 100% ) Pyrolysat, bestehend aus 99.6% 28.

c) Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (40)
20 µl einer Lösung von 40 ( 96.9% ) ( 3.1% unbekannte Verunreinigungen ) in $CCl_4$ werden bei 205°C und 0.9 Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch besteht aus 35.1% Ausgangsmaterial, 62.2% 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) und 2.7% unbekannten Verunreinigungen.

d) cis-2-Vinylhexa-1,3,5-trien (38)
9 mg ( 0.08 mmol ) 38 ( 99.0% ) werden bei 205°C und 0.9 Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhält man 8 mg ( 89% ) Pyrolysat, bestehend aus 54.4% Ausgangsmaterial, 44.6% 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39), 0.5% 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41) und 0.5% unbekannten Verunreinigungen.

e) 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39)
20 µl einer Lösung von 39 ( 99% ) in Ether werden bei 205°C und 0.9 Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch besteht aus 98.0% 39 und 2.0% unbekannten Verunreinigungen.

f) 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41)
20 µl einer Lösung von 41 ( 94.7% 41, 1.5% 39 und 3.8% unbekannte Verunreinigungen ) in $CCl_4$ werden bei 205°C und 0.9 Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch besteht aus 95.8% 41, 1.0% 39 und 3.2% unbekannten Verunreinigungen.

g) Cycloocta-1,3,5-trien (43)
33 mg ( 0.31 mmol ) 43 ( Gleichgewichtsgemisch nach GC aus 79.6% 43 und 19.1% Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (43c) ) werden bei 200 - 210°C und 0.005 Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhält man 29 mg ( 88% ) Pyrolysat, bestehend nach GC aus 78.1% 43 und 20.2% 43c.
Bei höheren Temp. ( 500°C ) erhält man andere Produktgemische ( siehe 12.3. ).

h) Cycloocta-1,3,6-trien (43b)
13 mg ( 0.12 mmol ) 43b ( 97,8% 43b, 1.4% 1,3,5-Cycloocta-trien (43) und 0.8% Verunreinigungen ) werden bei 200 - 210°C und 0.005 Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhält man 13 mg ( 100% ) Pyrolysat, bestehend aus 87.1% Ausgangsmaterial, 9.5% 43 und 2.2% Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (43c).

i) Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42)
20 µl einer Lösung von 42 ( 99.4% ) in $CCl_4$ werden bei 200°C und 0.01 Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch besteht aus 90.6% Ausgangsmaterial, 6.8% 43 und 1.5% Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (43c).

j) 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47)
100 µl einer Lösung von 47 ( 98% ) in $CCl_4$ werden bei 200°C und 0.02 Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch besteht aus 98% 47 und 2% unbekannten Verunreinigungen.
50 µl der Lösung werden bei 400°C und 0.008 Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch besteht aus 29% Ausgangsmaterial, 25% Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46), 3% 41, 39% 39 und 3% einer unbekannten Komponente.

Tricyclo[3.2.1.$o^{2,7}$]oct-3-en (46) wird durch Retentionszeitvergleich mit einer authentischen Probe ( aus Pyrolyse von Cycloocta-1,3,5-trien (43) ) identifiziert.

13.1. Photolyse von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71a) in Methanol/Natriummethanolat

100 mg ( 0.34 mmol ) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-ontosylhydrazon (71a) werden in 3.0 ml absol. Methanol gelöst und zu einer Lösung von 55 mg ( 2.39 mmol ) Natrium in 4.0 ml absol. Methanol gegeben. Die Lösung wird unter Ar-Atmosphäre in einer 20 ml fassenden Pyrex-Ringapparatur mit einer 125 W Philips HPK Quecksilberhochdrucklampe 1 h bei 20°C bestrahlt. Die entwickelte $N_2$-Menge beträgt 7.1 ml ( 85% ). Nach beendeter Photolyse werden 70 ml Wasser zugegeben, und die Lösung wird zweimal mit 10 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird durch GC analysiert ( Säule A, 80°C ): Retentionszeit ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 14.4 (34.4), 17.3 (14.1), 17.5 (7.4), 19.0 (1.6), 19.4 (20.3), 19.6 (12.3), 21.3 (4.2), 23.3 (5.7).
Ein Teil der Etherlösung wird 1 h bei Raumtemp. und Normaldruck mit Platin/Aktivkohle hydriert. Nach GC ( Säule A, 80°C ) sind 10 Substanzen entstanden: Retentionszeit ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 13.2 (Spur), 13.8 (14.6), 14.1 (19.5), 14.6 (4.5), 15.2 (21.0), 15.6 (12.6), 15.8 (4.1), 16.9 (13.9), 17.1 (3.0), 22.8 (5.8).
Durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben können die Substanzen mit Retentionszeit ( min ) 13.2 als endo-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (131), 13.8 als exo-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (132), 14.1 als anti-7-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (133) und 15.2 als exo-2-Methoxybicyclo[4.2.0]octan (134) identifiziert werden.

13.2. Photolyse von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a) in Methanol/Natriummethanolat

100 mg ( 0.34 mmol ) Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (63a) werden in 3.0 ml absol. Methanol gelöst und zu einer Lösung von 57 mg ( 2.48 mmol ) Natrium in 4.0 ml absol. Methanol gegeben. Bestrahlung und Aufarbeitung wie oben beschrieben. Die entwickelte $N_2$-Menge beträgt 6.8 ml ( 81% ). Nach GC ( Säule A, 80°C ) sind 8 Substanzen entstanden: Retentionszeit ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 21.9 (2.1), 23.2 (2.2), 23.7 (1.1), 24.6 (23.6), 25.7 (46.1), 26.5 (3.2), 27.7 (16.6), 32.3 (2.0).
Der Rest verteilt sich auf mehrere Substanzen mit einem Anteil je unter 1%.
Ein Teil der Etherlösung wird 1.8 h bei Raumtemp. und Normaldruck mit Platin/Aktivkohle hydriert. Nach GC ( Säule A, 80°C ) sind 7 Substanzen entstanden: Retentionszeit ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 15.6 (28.0), 17.4 (49.9), 18.9 (13.9), 19.7 (1.4), 20.4 (0.8), 25.0 (1.7), 25.9 (1.4). Der Rest verteilt sich auf mehrere Substanzen mit einem Anteil je unter 0.8%.

## 14. Vergleichssubstanzen

### 14.1. Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42)

0.50 g ( 1.72 mmol ) Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7-ontosylhydrazon (51a) werden in 30 ml wasserfreiem Ether und 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Argonatmosphäre tropft man 4.1 ml ( 4.10 mmol ) einer 1.0 molaren Methyllithiumlösung innerhalb 1 h bei Raumtemp. zu. Nach 7 h wird hydrolysiert, mit Ether ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i.Vak. umkondensiert. Durch präparative GC ( Säule 4, 75°C, Inj. 115°C, Det. 85°C, 95 ml He/min ) erhält man 14 mg ( 8% ) Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (42) als farblose Flüssigkeit.

### 14.2. 8,8-Dichlorbicyclo[5.1.0]octan (126)[109,110]

10.0 g ( 0.10 mol ) Cyclohepten werden mit 0.05 g ( 0.22 mmol ) TEBA in 50.0 g ( 0.42 mol ) Chloroform gelöst. Unter heftigem Rühren werden 8.0 g ( 0.20 mol ) Natriumhydroxid in 16 ml Wasser zugetropft. Die Temp. wird dabei durch Eiskühlung bei 30 - 35°C gehalten. Nach 5 h Rühren ohne äußere Kühlung verdünnt man mit Wasser, trennt die organische Phase ab und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Einengen wird der gelbe Rückstand i.Vak. destilliert: 13.06 g ( 70% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 91°C/10 Torr ( Lit.[109] 50 - 53°C/1 Torr ).

### 14.3. 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36)[32]

5.38 g ( 30.0 mmol ) 8,8-Dichlorbicyclo[5.1.0]octan (126) werden innerhalb 1 h zu einer Lösung von 7.03 g ( 62.6 mmol ) Kalium-t-butanolat in 25 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid getropft. Die exotherme Reaktion erfordert gelegentlich leichte Kühlung. Man rührt 1 h bei Raumtemp., verdünnt dann mit der doppelten Menge Wasser und extrahiert

mit Pentan. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels bei Normaldruck wird der Rückstand vorsichtig i.Vak. destilliert: 1.78 g ( 55% ) farbloses Rohprodukt vom Sdp. 33 - 36°C/12 Torr.
Ein Teil des Rohprodukts wird durch präparative GC ( Säule 2, 70°C, Inj. 100°C, Det. 100°C, 100 ml He/min ) gereinigt. Man erhält 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (36) als farblose Flüssigkeit mit einer Reinheit von 98.5% nach GC ( Säule A, 30°C ).
IR-, $^{1}$H-NMR- und MS-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[32] angegebenen Spektren.

14.4. Cyclohexen-3-on[79]

41.0 g ( 0.50 mol ) Cyclohexen werden in 100 g Eisessig gelöst. Eine Mischung von 75.0 g ( 0.75 mol ) Chrom(VI)-oxid, 45.0 g Wasser und 150.0 g Eisessig wird unter Rühren im Verlauf mehrerer Stunden bei 25 - 35°C zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Anschließend erfolgt mehrfache Extraktion mit Ether, Waschen der Etherphase mit Oxalsäurelösung, Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Ethers bei Normaldruck wird der Rückstand i.Vak. destilliert: 5.66 g ( 12% ) gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 56 - 58°C/8 Torr.

14.5. 1-Hydroxy-1-vinylcyclohex-2-en (135)

1.50 g ( 0.062 mol ) Magnesiumspäne werden in einem 100 ml Zweihalsrundkolben mit aufgesetztem Intensivkühler ( -30°C ) mit 5.0 ml absol. Tetrahydrofuran überdeckt. Durch Zugabe weniger Tropfen reinen Vinylbromids wird die Reaktion gestartet. Anschließend werden 15.0 ml absol. Tetrahydrofuran zugegeben und eine Lösung von 8.0 g ( 0.075 mol ) Vinylbromid in 10.0 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reak-

tion wird durch Kochen vervollständigt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. tropft man 4.27 g ( 0.044 mol ) Cyclohexen-3-on in 10.0 ml absol. Tetrahydrofuran zu und rührt 2 h. Die Lösung wird in eine eiskalte, wässrige Ammoniumchloridlösung eingegossen. Nach Ausschütteln mit Ether wird die Etherphase mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen wird i.Vak. destilliert: 3.16 g ( 58% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 69°C/ 8 Torr.

14.6. 2-Vinylcyclohexa-1,3-dien (41)

1.90 g ( 15.3 mmol ) 1-Hydroxy-1-vinylcyclohex-2-en (135) werden unter Argon zu einer Lösung von 10.0 g ( 22.9 mmol ) Methyltriphenoxyphosphoniumiodid in 38 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid gegeben. Es wird 2 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden flüchtige Produkte i.Vak. in eine Kühlfalle gezogen. Durch wiederholtes Abpumpen innerhalb von 48 h erhält man 0.79 g Rohprodukt ( 56 (41): 44 (39) ), welches durch Waschen mit Wasser und Extraktion mit Ether vom Hexamethylphosphorsäuretriamid befreit wird. Präparative GC ( Säule 7, 55°C, Inj. 80°C, Det. 95°C, 100 ml He/min ) liefert 41 mit einer Reinheit nach GC ( Säule D, 50°C ) von 94% neben 5% 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39). Abtrennversuche auf anderen Säulen führen stets zu einer Abreicherung des gewünschten Produkts. Das $^1$H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem in der Lit.[42,111] angegebenen Spektrum.

14.7. anti-Bicyclo[3.2.1]octan-8-ol (136) und Bicyclo[3.3.0]-octan-2-ole (137) bzw. (138)

Zu 10.8 g ( 0.10 mol ) Cycloocta-1,5-dien werden unter Eiskühlung 50.0 g ( 0.40 mol ) 75 proz. Schwefelsäure innerhalb 0.3 h getropft. Man rührt 1 h bei 5 - 10°C. Anschliessend gießt man auf 100 g Eis und unterwirft das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird

mit Ether ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird i.Vak. fraktioniert: 3.4 g ( 27% ) halbkristallines Gemisch von 136, 137, 138 neben zwei unbekannten Komponenten, Sdp. 53 - 60°C/1 Torr.
GC: Säule E, 140°C. Retentionszeit ( min ): 137 56.1, 138 57.8, ? 58.7, ? 60.5, 136 62.2.
Präparative GC ( Säule 1, 145°C, Inj. 155°C, Det. 150°C, 130 ml He/min ) ergibt zwei Fraktionen: 76% 137 + 24% 138; 99% 136.
Die $^1$H-NMR-Spektren sind identisch mit den in der Lit.[98] angegebenen Spektren.

14.8. exo-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (132)[98,112]

120 mg ( 0.95 mmol ) exo-Bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (137) werden in 0.5 ml ( 8.03 mmol ) Methyliodid gelöst und 30 mg ( 1.25 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80% ige Anreibung in Paraffinöl ) portionsweise zugegeben. Anschließend kocht man 2 h unter Rückfluß und zerstört nach Abkühlen überschüssiges Natriumhydrid mit Wasser. Nach Zugabe verdünnter Kaliumcarbonatlösung wird mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch präparative GC ( Säule 1, 140°C, Inj. 155°C, Det. 150°C, 130 ml He/min ) gereinigt: 40 mg ( 30% ) exo-2-Methoxybicyclo-[3.3.0]octan (132) mit einer Reinheit von 99.4% nach GC ( Säule A, 80°C ).

14.9. endo-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (131)[98]

75 mg ( 0.59 mmol ) endo-Bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (138) werden mit 60 mg ( 2.50 mmol ) Natriumhydridsuspension in 0.7 ml ( 11.20 mmol ) Methyliodid wie oben beschrieben umgesetzt: 20 mg ( 24% ) endo-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (131) mit einer Reinheit von 99.7% nach GC ( Säule A, 80°C ).

14.10. anti-8-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (133)[98]

101 mg ( 0.88 mmol ) anti-Bicyclo[3.2.1]octan-8-ol (136) werden mit 60 mg ( 2.50 mmol ) Natriumhydridsuspension in 0.7 ml ( 11.20 mmol ) Methyliodid wie oben beschrieben umgesetzt: 22 mg ( 19% ) anti-8-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (133) mit einer Reinheit von 99.3% nach GC ( Säule A, 80°C ) neben 20 mg ( 20% ) Ausgangsmaterial.

14.11. Platinmohr[113]

1.00 g ( 1.93 mmol ) Hexachloroplatin(IV)-säurehexahydrat werden in 1.0 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit 1.6 ml 35 proz. Formaldehydlösung versetzt. Unter Eiskühlung wird 1.0 g ( 25 mmol ) Natriumhydroxid in 2.0 ml Wasser zugetropft. Die Lösung färbt sich schwarz. Man rührt 0.5 h bei Raumtemp. und vervollständigt den Umsatz durch 15 min. Einstellen in 55°C heißes Wasser. Eingießen in 50 ml Wasser und kräftiges Umschütteln schließen sich an. Wenn sich das feinverteilte Platin nicht absetzt, kann gegebenenfalls mit Essigsäure angesäuert werden. Nach Abdekantieren wird mehrfach mit Wasser gewaschen. Platinmohr wird als wässrige Aufschlämmung gehandhabt.

14.12. Methyltriphenoxyphosphoniumiodid[80]

62.1 g ( 0.20 mol ) Phosphorigsäuretriphenylester und 36.5 g ( 0.26 mol ) Methyliodid werden unter Rühren mit einem 90°C heißem Ölbad erwärmt. Man steigert die Badtemp. innerhalb 6 - 8 h auf 130°C. Die Temp. der Reaktionsmischung erhöht sich nur langsam, um dann sprunghaft 115°C zu erreichen. Man rührt 12 h bei dieser Temp.. Nach Abkühlen wird der kristalline Rückstand unter Zusatz von 100 ml absol. Ether sorgfältig zerkleinert und auf einer Fritte ( Durchführung in Dry Box ) mehrfach mit wasserfreiem Essigsäureethylester gewaschen und i.Vak. getrocknet: 77.5 g ( 86% ) ockerfarbenes Kristallpulver.

15.1. 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]oct-2-en (81a)[82]

20.85 g ( 0.15 mol ) Photolyseprodukt, bestehend aus 59% Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (61), 26% Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) und 13% 8,8-Ethylendioxibicyclo[3.2.1]-oct-2-en (81b), werden in 120 ml wasserfreiem Benzol gelöst und zusammen mit 20.00 g ( 0.31 mol ) Ethylenglykol und 0.10 g ( 0.52 mmol ) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat 15 h in einem Wasserabscheider gekocht. Dann wird die gleiche Menge Ethylenglykol und p-Toluolsulfonsäuremonohydrat zugegeben und weitere 5 h gekocht. Nach Abkühlung wird mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat- und mit gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird eingeengt. Destillation des Rückstands i.Vak. liefert 25.86 g ( 91%, bezogen auf $C_8H_{10}O$ ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 104 - 106°C/12 Torr.

Durch präparative GC ( Säule 1, 150°C, Inj. 185°C, Det. 165°C, 100 ml He/min ) erhält man 18.77 g ( 73% ) 8,8-Ethylendioxibicyclo[3.2.1]oct-2-en (81b) und 4.99 g ( 19% ) 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]oct-2-en (81a).
Als Nebenprodukt kann 82 isoliert werden.
$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$): $\delta$ = 1.5 - 2.6 (m; 6H), 3.85 (mc; 4H, Ketal-H), 4.7 (mc; 1H), 5.75 (br.s; 3H, olef.-H).
Die rückisolierte Ausbeute nach GC Trennung beträgt 23.76 g ( 92% ).

7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]oct-2-en (81a)
IR (Film): 3015 (=C=C-H), 2925, 2885, 1645, 1457, 1350, 1328, 1275, 1257, 1206, 1153, 1050, 1008, 976, 949, 939, 880, 855, 826, 775, 729, 664 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (60 MHz, $CCl_4$): $\delta$ = 1.4 - 2.4 (m; 6H), 2.5 - 2.9 (m; 2H, Brückenkopf-H), 3.85 (br.s; 4H, Ketal-H), 5.6 - 5.85 (m; 2H, olef.-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 166 (2, $M^+$), 125 (35, $C_7H_{11}O_2^+$), 99

(100, $C_5H_7O_2^+$), 91 (6, $C_7H_7^+$), 81 (15), 55 (45), 39 (11). Das IR- und $^1$H-NMR-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[82] angegebenen Spektren.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.22) Ber. C 72.26 H 8.49
Gef. C 72.18 H 8.52

15.2. Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (62) durch Spaltung von 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]oct-2-en (81a)

1.00 g ( 6.02 mmol ) 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]oct-2-en (81a) werden mit 20 ml 5 proz. wässriger Schwefelsäure 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Abdestillieren des Ethers wird i.Vak. destilliert: 0.59 g ( 80% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60°C/1 Torr.

15.3. 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (83)

1.00 g ( 6.02 mmol ) 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]oct-2-en (81a) werden in 6.0 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und auf 5°C gekühlt. 2.00 g ( 7.28 mmol ) frisch mit Chloroform gewaschenes und getrocknetes Iodbenzoldichlorid[118] werden portionsweise zugegeben. Man läßt nach jeder Zugabe die Reaktionstemp. auf 30°C ansteigen. Nach beendeter Zugabe wird 0.5 h auf 40°C erwärmt und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird zweimal mit 10 ml 0.1 N Natriumthiosulfatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird durch präparative SC(l=30 cm,Ø = 1.5 cm, Kieselgel 60, 70 - 230 mesh, 2% Fluoreszenzindikator $F_{254}$, Laufmittel: Pentan ) getrennt. Nach Abtrennung des zuerst die Säule durchlaufenden Iodbenzols wird anschließend mit Dichlormethan als Laufmittel die Dichloridfraktion aufgefangen. Nach Einengen i.Vak. erhält man 0.98 g ( 69% ) Dichloridgemisch als farblose Flüssigkeit.

Auf eine Trennung der zwei Substanzen ( Verhältnis 1,6 : 1 nach GC Analyse ) und spektroskopische Charakterisierung wird verzichtet.

0.98 g ( 4.13 mmol ) Dichloridgemisch werden in 28.0 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gelöst. Man gibt unter Ar 2.85 g ( 25.4 mmol ) Kalium-t-butanolat innerhalb 5 min zu und rührt 6 - 7 h bei Raumtemp.. Danach wird in 300 ml kaltes Wasser eingegossen und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Etherlösung wird durch langsame Destillation eingeengt und durch präparative GC ( Säule 6, 120°C, Inj. 150°C, Det. 135°C, 125 ml He/min ) getrennt. Man erhält 0.32 g ( 47% ) 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (83) als farblose Flüssigkeit mit einer Reinheit von 98% ( Säule B, 120°C, Retentionszeit 18.1 min ).

IR (Film): 3020 (=C=C-H), 2945, 2875, 1437, 1337, 1263, 1230, 1168, 1148, 1045, 1010, 1000, 947, 866, 855, 789, 701 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR ( 250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 1.25 (t, AB, $J_{7,8}$ = 9.5 Hz, $J_{1,8} = J_{6,8}$ = 1.25 Hz; 1H, H-8), 2.25 (t, AB, $J_{7,8}$ = 9.5 Hz, $J_{1,7} = J_{6,7}$ = 7.5 Hz; 1H, H-7), 3.05 (m; 2H, H-1 und H-6), 3.95 (t; $J_{9,12} = J_{10,11}$ = 2.0 Hz; 4H, H-9 bis H-12), 5.90 (br.s; 4H, olef.-H).

$^{13}$C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 16.1 (t; C-8), 48.0 (d; C-1, C-6), 63.4 (t; C-9 oder C-10), 65.2 (t; C-10 oder C-9), 96.3 (s; C-7), 125.3 (d; C-2, C-5 oder C-3, C-4), 131.3 (d; C-3, C-4 oder C-2, C-5).

MS (70 eV): m/e (%) = 164 (68, $M^+$), 163 (27, $M^+ - 1$), 119 (13), 105 (16), 99 (15), 92 (51, $M^+ - C_3H_4O_2^+$), 91 (100, $C_7H_7^+$), 86 (13), 82 (31), 79 (15), 77 (13), 68 (13), 66 (11), 65 (26), 55 (15), 51 (14), 45 (12), 39 (31).

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.20) Ber. C 73.14 H 7.37
Gef. C 73.00 H 7.25

15.4. Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80)

200 mg ( 1.22 mmol ) 7,7-Ethylendioxibicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (83) werden mit 6.0 ml 5 proz. wässriger Schwefelsäure 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von nochmals 6,0 ml Säure wird weitere 8 h gerührt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.
Nach GC ( Säule G, 80°C ) sind neben dem Lösungsmittel drei Substanzen enthalten. Retentionszeit ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): 80 18.8 (81), Cycloocta-2,4,6-trienon (85) 24.8 (7), 83 58.9 (9) und 3% unbekannte Verunreinigungen. Durch vorsichtiges Einengen i.Vak. und anschließendes Umkondensieren erhält man Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80) als leicht gelbe Flüssigkeit, verunreinigt mit 10 - 15% Cycloocta-2,4,6-trienon (85) ( nach $^1$H-NMR ).
Abtrennung durch präparative GC ( Säule 6, 120°C, Inj. 150°C, Det. 135°C, 125 ml He/min ) ergibt ausschließlich 85 mit einer Reinheit von 97% ( Säule B, 80°C ).
Ausbeutebestimmung durch GC ( Säule F, 80°C ) nach Zusatz von 1 µl 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on als interner Standard ergibt 52 - 57% Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80) bezogen auf eingesetztes 83.

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80)
IR ($CCl_4$/$CH_2Cl_2$): 1773 (C=O) $cm^{-1}$.
Wegen der Anwesenheit von Verunreinigungen werden keine weiteren Banden angegeben.

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/$CH_2Cl_2$): $\delta$ = 1.90 - 2.05 (t, AB, $J_{7,8}$ = 9.7 Hz, $J_{1,8}$ = $J_{6,8}$ = 2.2 Hz; 1H, H-8), 2.3 - 2.5 (t, AB, $J_{7,8}$ = 9.7 Hz, $J_{1,7}$ = $J_{6,7}$ = 7.6 Hz; 1H, H-7), 3.5 (mc; 2H, H-1 und H-6), 5.8 ("d"; 4H, olef.-H).

15.5. Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86a)

135 mg ( 0.72 mmol ) Tosylhydrazid werden in 1.1 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. 84 mg ( 0.70 mmol ) Bicyclo[4.1.1]-octa-2,4-dien-7-on (80) ( ca. 100 µl Lösung, verunreinigt mit 10 - 15% Cycloocta-2,4,6-trienon (85) ) werden zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird 24 h auf -20°C abgekühlt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und i.Vak. getrocknet: 132 mg ( 65% ) weißes Kristallpulver vom Schmp. 165 - 167°C ( Zers. ) Aus der Mutterlauge werden weitere 29 mg ( 14% ) Kristallpulver vom Schmp. 120 - 125°C isoliert.
Umkristallisation aus Ethanol liefert farblose Nadeln vom Schmp. 171 - 172°C ( Zers. ).

IR (KBr): 3210 (NH), 3035 (=C=C-H), 3005 (=C=C-H), 2970, 2950, 2920, 2825, 1690, 1597, 1494, 1448, 1413, 1376, 1338 ($-SO_2-N=$), 1295, 1286, 1229, 1219, 1208, 1188, 1180, 1172 ($-SO_2-N=$), 1125, 1095, 1077, 1035, 965, 959, 927, 913, 899, 849, 817, 797, 768, 709, 665, 648 $cm^{-1}$.

$^1$H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 1.60 (t, AB, $J_{7,8}$ = 9.0 Hz, $J_{1,8} = J_{6,8}$ = 1.4 Hz; 1H, H-8), 2.33 (t, AB, $J_{7,8}$ = 9.0 Hz, $J_{1,7} = J_{6,7}$ = 7.5 Hz; 1H, H-7), 2.42 (s; 3H, Ar-$CH_3$), 3.5 (m; 1H, H-1 oder H-6), 3.7 (m; 1H, H-6 oder H-1), 5.65 - 5.80 (m; 2H, olef.-H), 5.8 - 6.0 (m; 2H, olef.-H), 7.25 - 7.85 (AA'BB'; 4H, Aromaten-H), variabel (br.s; 1H, N-H).

MS (70 eV): m/e (%) = 288 (4, $M^+$), 133 (27, $C_8H_9N_2^+$), 105 (22), 104 (63), 103 (19), 92 (78), 91 (100, $C_7H_7^+$), 79 (15), 78 (12), 77 (18), 65 (16), 39 (13).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{16}N_2O_2S$ (288.37) | Ber. | C 62.48 | H 5.59 | N 9.71 |
| | Gef. | C 62.43 | H 5.56 | N 9.56 |

15.6. Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86b)

200 mg ( 0.69 mmol ) Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86a) werden in 4.0 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. 21 mg ( 0.70 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80 proz. Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird 2 h gerührt. Anschließend Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i.Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 187 mg ( 87% ) beiges Kristallpulver.

15.7. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86b)

a) 89 mg ( 0.29 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86b) werden bei 220°C und 0.001 Torr in Apparatur B gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Auf den Kühlfinger dampft das Pyrolysat als gelbroter Belag auf. 5 ml wasserfreier Ether werden i.Vak. auf den Kühlfinger ( -196°C ) kondensiert, wobei die Spitze der Falle auf -78°C gekühlt werden muß. Nach Belüften der Apparatur mit $N_2$ und Aufwärmen des Kühlfingers tropft eine dunkelrote Lösung ab. Die Lösung wird mit 10 ml wasserfreiem Ether verdünnt und beginnend bei -78°C und Normaldruck 2 h mit Platin/Aktivkohle hydriert. Innerhalb der Zeit läßt man auf Raumtemp. aufwärmen. Man erhält eine farblose Lösung.

GC ( Säule G, 50°C ), Retentionszeit ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Benzol 5.9 (12.7), Toluol 8.6 (8.0), 118 12.5 (3.9), 119 14.2 (5.3), Ethylbenzol 13.9 (46.1), 122 15.0 (3.2), 121 20.4 (2.6).
Nach Zusatz von 50 µl Standardlösung ( enthaltend 2.06 mg O-Xylol ) kann durch GC ( Säule G, 50°C ) die Ausbeute bestimmt werden: 3 mg Kohlenwasserstoffe ( 8% ).
Es entstehen nach GC ( Säule B, 100°C ) keine höhersiedenden Komponenten.

b) 400 µl $CDCl_3$ werden i.Vak. auf den Kühlfinger der Pyrolyseapparatur B kondensiert. 91 mg ( 0.29 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86b) werden bei 250°C und 0.02 Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Das Pyrolysat befindet sich als tiefroter Belag auf dem Kühlfinger. Auf diese Schicht werden 0.4 ml Perfluorbut-2-in kondensiert. Nach Belüften der Apparatur mit $N_2$ und Aufwärmen des Kühlfingers tropft die dunkelrote Lösung in die Spitze der Kühlfalle und wird dort 1 h bei -55°C gehalten. Die dann farblose Lösung wird nach Aufwärmen auf Raumtemp. durch GC ( Säule H, 100°C ) analysiert.

Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Benzol 17.3 (1.1), Toluol 19.3 (4.5), Cyclohepta-1,3,5-trien 20.1 (0.1), 28 22.7 (0.5), p-Xylol 23.9 (0.1), 90 26.9 (2.1), 91 28.1 (0.3), 87 31.1 (80.5), 92 31.5 (1.8), 93 36.6 (0.6).

Zuordnung der Substanzen erfolgt durch Retentionszeitvergleich auf Säule H, 100°C und Säule G, 80°C. Nach Zusatz von 50 µl Standardlösung ( enthaltend 1.34 mg Ethylbenzol ) kann durch GC ( Säule F, 100°C ) die Ausbeute bestimmt werden: 2 mg Kohlenwasserstoffe ( 6% ).

16.1. Syntheseweg zum 8-Acetoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien

a) 7-t-Butoxynorbornadien[114]
Die Darstellung erfolgt aus 900 g ( 9.78 mol ) Norbornadien und 735 g ( 3.78 mol ) t-Butylperbenzoat nach der Literaturvorschrift. Destillation in drei Portionen liefert 149.1 g ( 24% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60 - 95°C/10 Torr.

b) 3,4-Dichlor-8-t-butoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien und 4,4-Dichlor-7-t-butoxytetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]octan[81]
Die Darstellung erfolgt aus 34 g ( 0.21 mol ) 7-t-Butoxynorbornadien nach der Literaturvorschrift: 12.5 g ( 24.5% ) gelbbraune Flüssigkeit vom Sdp. 75 - 110°C/0.01 Torr.

c) 8-t-Butoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien und 7-t-Butoxytetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]octan[81]
Die Darstellung erfolgt aus 12.5 g ( 0.05 mol ) Dichloridgemisch nach Literaturvorschrift: 6.2 g ( 66% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30°C/0.001 Torr.

d) 8-Acetoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien und 7-Acetoxytetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]octan[81]
Die Darstellung erfolgt aus 6.2 g ( 0.035 mol ) der isomeren Butoxyether nach Literaturvorschrift: 3.50 g ( 70% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 44 - 60°C/2 - 3 Torr.

16.2. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ol und Tetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]octan-7-ol

3.50 g ( 21.3 mmol ) Gemisch der isomeren Acetate ( 8-Acetoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien und 7-Acetoxytetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]octan werden in 15 ml wasserfreiem Ether gelöst und langsam zu einer Aufschlämmung von 0.50 g ( 13.2 mmol ) $LiAlH_4$ in 60 ml wasserfreiem Ether getropft. Man rührt 1 h bei Raumtemp.. Danach wird mit wenig Wasser bei 0°C hydrolysiert, die Etherphase vom weißen Rückstand dekantiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Ein-

engen wird der Rückstand i.Vak. umkondensiert: 2.40 g ( 92% ) ( Lit.[98] : 73% ) farblose Flüssigkeit.

16.3. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (95) und Tetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]octan-7-on

2.40 g ( 19.6 mmol ) Gemisch der isomeren Alkohole ( Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ol und Tetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]-octan-7-ol ) werden zu einer Aufschlämmung von 13.60 g ( 63 mmol ) Pyridiniumchlorochromat und 0.66 g ( 8.0 mmol ) wasserfreiem Natriumacetat in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan gegeben und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 200 ml Ether und eine Spatelspitze Aktivkohle zugegeben. Man filtriert über Kieselgel ab und engt bei Normaldruck ein. Der Rückstand wird durch präparative GC ( Säule 1, 155°C, Inj. 150°C, Det. 150°C, 125 ml He/min ) getrennt:
0.38 g ( 16% ) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on,
0.11 g ( 5% ) Tetracyclo[3.3.0.0.$^{2,8}$0$^{3,6}$]octan-7-on.

16.4. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96a)

142 mg ( 1.18 mmol ) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on (95) werden zu einer Lösung von 220 mg ( 1.18 mmol ) p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 1.8 ml wasserfreiem Ethanol gegeben. Man rührt 6 h bei Raumtemp., läßt über Nacht bei -20°C stehen und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Nach Waschen mit wenig kaltem Ethanol wird i.Vak. getrocknet. Man erhält 268 mg ( 78% ) eines weißen Kristallpulvers vom Schmp. 169 - 171°C ( Zers. ) ( Lit.[23] Schmp. 154.5 - 155.5°C, Lit.[98] Schmp. 167 - 168°C ).

16.5. Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96b)

180 mg ( 0.62 mmol ) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96a) werden in 5.0 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. 19 mg ( 0.63 mmol ) Natrium-

hydridsuspension ( 80 proz. Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird 3 h gerührt. Anschließend erfolgt Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i.Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 159 mg ( 82% ) weißes Kristallpulver.

16.6. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96b)

83 mg ( 0.27 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96b) werden bei 250°C und 0.03 Torr in Apparatur B gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Nach Umkondensieren i.Vak. erhält man 18 mg ( 65% ) gelbe Flüssigkeit. GC ( Säule G, 50°C ).

Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Benzol 5.4 (0.9), Toluol 8.1 (0.2), Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (97) 11.7 (0.8), Tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en (46) 14.3 (12.2), 1,5-Dihydropentalen (100) 20.7 (52.0), unbekannte Substanz ( vermutlich ein Dihydropentalen ) 18.0 (21.9) sowie mehrere unbekannte Substanzen ( Summe 12.0 ). Nach GC ( Säule H, 80°C ) ist 28 bei einer Pyrolyse in Spuren enthalten.
Die Zuordnung der Substanzen erfolgt durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben. Das $^1$H-NMR-Spektrum des Gesamtgemischs (80 MHz, $CDCl_3$) zeigt die in der Literatur angegebenen Signale für 1,5-Dihydropentalen.

Nach Zugabe von 0.6 ml Perfluorbut-2-in ( PCR Research Chemicals, Inc., Gainesville, Florida ) wird 3 h bei -70°C gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird mittels GC ( Säule G, 50°C ) analysiert. Es werden spezifisch die gaschromatographisch angezeigten Substanzen mit der Retentionszeit 18.0 und 20.7 min abgefangen. Es entstehen nach GC ( Säule G, 80°C und Säule H, 100°C ) 1.5% 91, 15.8% 92, 4.9% unbekanntes Addukt (93), 76.6% 94 und 1.2% unbekannte

Komponenten. 93 entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (55) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluorbut-2-in.
In einem Parallelversuch ( Pyrolyse Nr. 4 ) wird PFB direkt auf den Kühlfinger kondensiert, auf dem sich das Pyrolysat und 400 µl $CDCl_3$ befinden. Nach leichtem Erwärmen tropft die Lösung ab. Sie wird 1 h bei -30 bis -50°C gerührt.
GC wie oben, Produktzusammensetzung siehe Tabelle auf S.86

141 mg ( 0.45 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-ontosylhydrazon (96b) werden bei 220°C und 0.02 Torr in Apparatur B gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Nach Umkondensieren i.Vak. erhält man 26 mg ( 55% ) gelbe Flüssigkeit.
Ein Teil des Pyrolysats wird in Ether gelöst und bei Normaldruck über Platin/Aktivkohle 1 h hydriert.

GC ( Säule H, 80°C ). Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Benzol 17.6 (1.0), 118 19.8 (0.5), 122 22.8 (91.3), 120 23.4 (4.9), 124 24.0 (0.1), 140 27.6 (0.3).

Die Zuordnung erfolgt durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben ( Säule H, 80°C und Säule G, 40°C ).

## 17. Vergleichssubstanzen

### 17.1. Ethylcyclohexan (118)

Eine Lösung von 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien (39) in Ether wird bei Raumtemp. und Normaldruck 1.5 h mit Platin/Aktivkohle hydriert. Nach Abdestillieren des Ethers wird durch präparative GC ( Säule 8, 90°C, Inj. 120°C, Det. 110°C, 65 ml He/min ) Ethylcyclohexan (118) mit 99.8% Reinheit ( Säule B, 30°C ) isoliert.
IR- und $^1$H-NMR-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[119] angegebenen Spektren.

### 17.2. Methylcycloheptan (119)

Eine Lösung von 7-Methylcyclohepta-1,3,5-trien in Ether wird bei Raumtemp. und Normaldruck 20 h mit Platin/Aktivkohle hydriert. Nach Abdestillieren des Ethers wird durch präparative GC ( Säule 8, 90°C, Inj. 120°C, Det. 110°C, 65 ml He/min ) Methylcycloheptan (119) mit 99.7% Reinheit ( Säule B, 30°C ) isoliert.
IR- und $^1$H-NMR-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[38] angegebenen Spektren.

### 17.3. Tricyclo[3.3.0.0$^{2,8}$]octa-3,6-dien ( Semibullvalen ) (98)

80 mg ( 0.77 mmol ) frisch destilliertes Cycloocta-1,3,5,7-tetraen (90) werden i.Vak. in einen 2 l Rundkolben kondensiert und 1 h in einem Rayonet "Photochemical Reactor" bei einer Wellenlänge von $\lambda$ = 300 nm bestrahlt. Man erhält nach Umkondensieren 56 mg ( 70% ) Photolysat, bestehend nach GC ( Säule F, 60°C ) aus 77% Tricyclo[3.3.0.0$^{2,8}$]octa-3,6-dien (98), 16% Ausgangsmaterial, 1% 1,5-Dihydropentalen (100) und 6% kleineren Verunreinigungen. Präparative GC ( Säule 8, 50°C, Inj. 80°C, Det. 80°C, 100 ml He/min ) ergibt 98 mit 86% Reinheit ( neben 90 ).

Das $^{1}$H-NMR-Spektrum des Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octa-3,6-diens (98) ist identisch mit dem in der Lit.[100] angegebenen Spektrum.

Nach Hydrierung in Ether bei Raumtemp. und Normaldruck ( Dauer 2 h ) mit Platin/Aktivkohle erhält man ein komplexes Substanzgemisch.
GC: Säule G, 50°C. 2% Bicyclo[3.2.1]octan (124), 43% Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octan (99), 1% Cyclooctan (121), Rest: mehrere unbekannte Substanzen.

17.4. Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]octan-8-ontosylhydrazon (139b)

500 mg ( 1.59 mmol ) Bicyclo[3.2.1]octan-8-ontosylhydrazon (139a) werden in 13 ml frisch über $LiAlH_4$ getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. 52 mg ( 1.73 mmol ) Natriumhydridsuspension ( 80 proz. Anreibung in Paraffinöl ) werden portionsweise zugegeben. Nach Zugabe von wenig absol. Pentan wird 12 h gerührt. Anschließend erfolgt Absaugen des Salzes auf Fritte D3, Waschen mit absol. Pentan und Trocknen i.Vak. ( $10^{-3}$ Torr ): 513 mg ( 95% ) weißes Kristallpulver.

17.5. Pyrolyse des Natriumsalzes von Bicyclo[3.2.1]octan-8-ontosylhydrazon (139b)

194 mg ( 0.62 mmol ) Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]octan-8-ontosylhydrazon (139b) werden bei 250°C und 0.005 Torr in Apparatur B gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhält man 58 mg ( 86% ) farblose Flüssigkeit.
GC ( Säule G, 50°C ). Retentionszeiten ( min ), relativer Anteil ( Prozent ): Tricyclo[3.2.0.$0^{2,8}$]octan (99) 18.9 (87.9), unbekannte Substanz 16.3 (3.1), unbekannte Substanz 16.9 (6.4), Rest: mehrere unbekannte Substanzen.
Präparative GC ( Säule 8, 90°C, Inj. 110°C, Det. 90°C, 70 ml He/min ) liefert 99 in 99.3% Reinheit ( Säule G, 50°C ).

Das $^1$H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem in der Lit.[120] beschriebenen Spektrum.

17.6. 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien[99]

59.0 g ( 0.23 mol ) Bromoform werden bei -10°C zu einer Aufschlämmung von 21.6 g ( 0.19 mol ) Kalium-t-butanolat und 21.25 g ( 0.23 mol ) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien in wasserfreiem Pentan getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird hydrolysiert und mit Pentan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Destillation des Rückstands i.Vak. liefert 17.69 g ( 35%, bezogen auf Kalium-t-butanolat ) hellbraune Flüssigkeit vom Sdp. 76 - 95°C/0.01 Torr.
GC ( Säule B, 120°C ): 68% exo-3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]-octa-2,6-dien + endo-3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, 6% exo-3,6-Dibromtricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en.

Das Dibromidgemisch wird zu einer siedenden Aufschlämmung von 2.65 g ( 0.07 mol ) $LiAlH_4$ in 750 ml wasserfreiem Ether getropft, 8 h am Rückfluß gekocht und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit wässriger Ammoniumchloridlösung wird mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird zuerst mit Ammoniumchlorid- und dann mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat, engt ein und destilliert i.Vak.: 8.23 g ( 71% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 67 - 100°C/8 Torr.
GC ( Säule B, 120°C ): 93% 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, 7% unbekannte Komponenten.

17.7. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (97)[99]

6.8 g ( 0.037 mol ) 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien werden zu einer Lösung von 3.5 g ( 0.15 mol ) Natrium in 250 ml flüssigem Ammoniak bei -35°C getropft. Nach Zugabe von 100 ml wasserfreiem Ether läßt man den Ammoniak über Nacht abdampfen und hydrolysiert vorsichtig ( $N_2$-Atmosphäre )

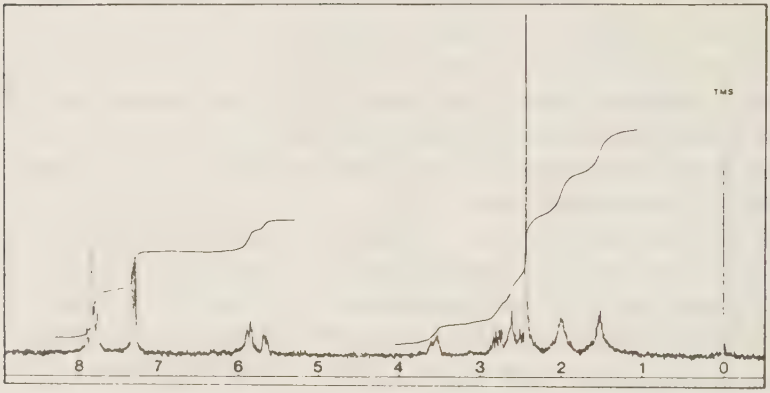
mit Wasser. Anschließend wird mit Ether extrahiert. Die Etherphase wird neutralgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen wird i.Vak. destilliert: 0.91 g ( 24% ) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 53°C/65 Torr mit 96% Reinheit nach GC ( Säule G, 50°C ).
Durch präparative GC ( Säule 8, 70°C, Inj. 100°C, Det. 100°C, 90 ml He/min ) erhält man Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (97) mit 98.3% Reinheit.
IR- und $^1$H-NMR-Spektrum sind identisch mit den in der Lit.[99] beschriebenen Spektren.

Hydrierung von 97 in Ether bei Normaldruck und Raumtemp. mit Platin/Aktivkohle innerhalb 2 h liefert nach präparativer GC ( Säule 8, 80°C, Inj. 100°C, Det. 100°C, 80 ml He/min ) Bicyclo[3.2.1]octan (124) in 99.9% Reinheit ( Säule G, 50°C ).

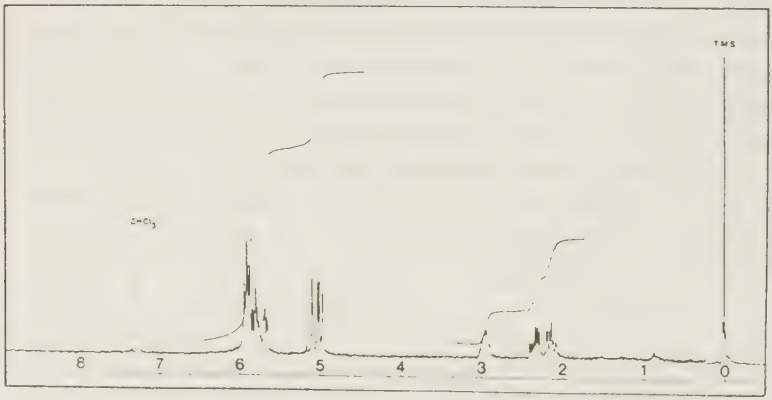
17.8. Iodbenzoldichlorid[118]

102 g ( 0.50 mol ) Iodbenzol werden in 150 ml wasserfreiem Chloroform gelöst und auf -5°C gekühlt. Unter Rühren wird über konz. $H_2SO_4$ getrocknetes Chlor 4 - 5 h über die Lösung geleitet, bis keine Chloraufnahme mehr stattfindet. Die gelben Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Chloroform gewaschen und über Nacht an der Luft getrocknet: 122.9 g ( 89% ) gelbe Kristalle vom Schmp. 107 - 110°C ( Zers. ) ( Lit.[118] 115 - 120°C ).

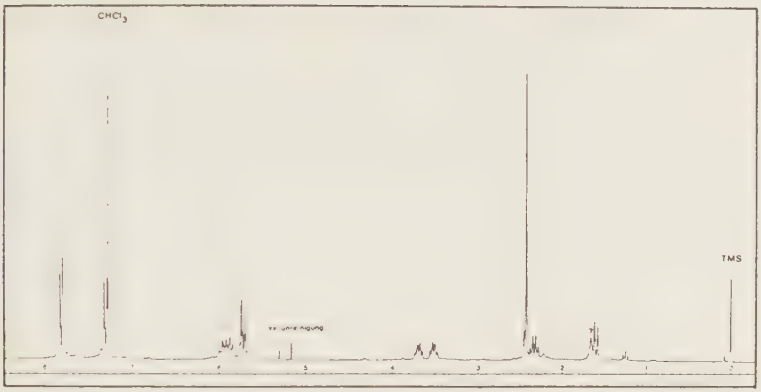
18. Zusammenstellung ausgewählter $^{1}$H-NMR-Spektren
( 250 MHz )



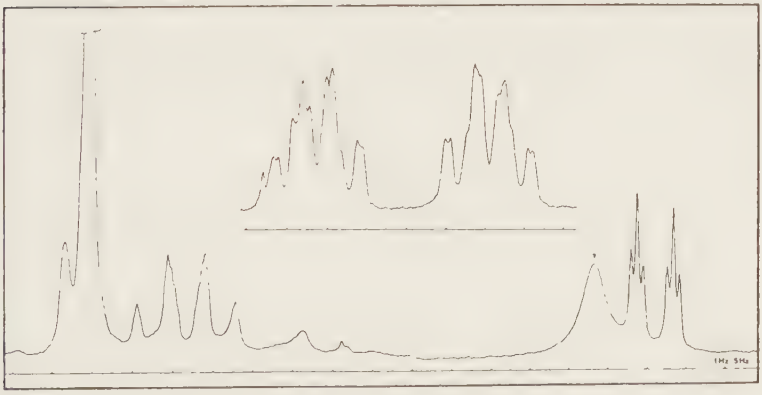

$^{1}$H-NMR-Spektrum von Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on-tosylhydrazon (34a)



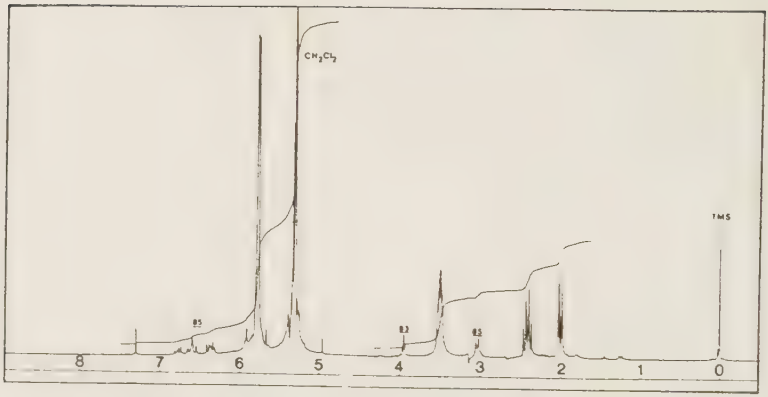

$^{1}$H-NMR-Spektrum von 3-Vinylcyclohexa-1,4-dien (47)



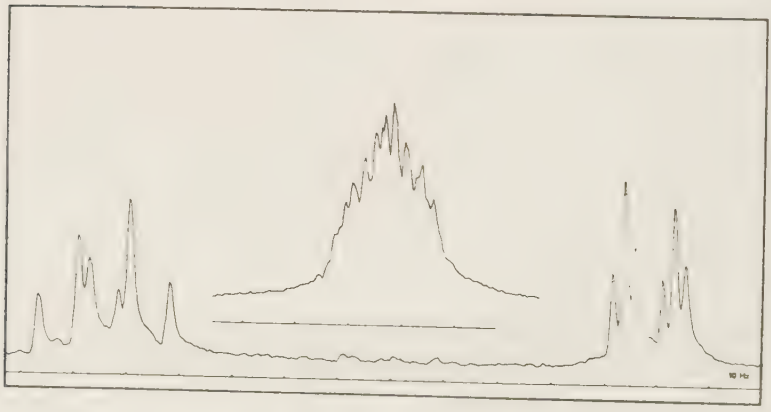

$^1$H-NMR-Spektrum von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-ontosylhydrazon (86a)



$^1$H-NMR-Spektrum von 86a, Hochfeldteil gespreizt.




$^1$H-NMR-Spektrum von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (80) ( Verunreinigt mit 83 und 85 )



$^1$H-NMR-Spektrum von 80, Hochfeldteil gespreizt.

Anhang

Abschätzung von Spannungsenergien ( in kcal/mol )

| Verbindung | | | | 64 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ringspannung[19] (aus Kraftfeld-Rechnungen) | 32.8 | 49.6 | 29.0 | | |
| Ringspannung (abgeschätzt) | - | - | - | ~ 46 | ~ 48 |

Die Abschätzung der Ringspannung geschieht unter folgenden Voraussetzungen:

a) Die Spannungsenergie der [4.2.0]-Verknüpfung ist der der [3.2.0]-Verknüpfung vergleichbar.
b) Die zusätzliche Doppelbindung in 40 gegenüber 64 übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Spannungsenergie aus.
c) Die Berechnung der Spannungsenergien erfolgt rein additiv.

Abschätzung von Spannungsenergien ( Ringspannung ) bzw. $\Delta H_f^o$ - Werten ausgewählter Kohlenwasserstoffe.

Im folgenden werden Aussagen über die Stabilitätsunterschiede einzelner Carbene anhand von Werten für die Standardbildungsenthalpien der entsprechenden Kohlenwasserstoffe gemacht. Allgemein ist die freie Enthalpie, die sog. Gibbsenergie, die korrekte Größe. Der Einfluß des Carbenzentrums ( Annahme: $sp^2$-Zentrum im Singulettzustand ) auf den Ablauf von Carben-Carben-Umlagerungen bleibt bei diesen Abschätzungen unberücksichtigt! Es muß aber angenommen werden, daß durch das $sp^2$-Zentrum ein erhöhter Spannungsanteil eingebracht wird, der in den Ausgangscarbenen je-

weils größer ist als in den entsprechenden umgelagerten Carbenen.
Die angegebene Differenz der $\Delta H_f^o$ - Werte ( siehe untenstehende Tabelle ) stellt also einen Minimalwert dar.

Tabelle ( Angaben in kcal/mol )

| Verbindung | $\Delta H_f^o$ [a] | Ringsp. | $\Delta H_f^o$ | Lit. |
|---|---|---|---|---|
| | -33.5 | 8.5[c] | -25.0 | |
| | | 10.3[c] | -23.6 | 19 |
| | -5.8 | 13.2[b] | 7.4 | |
| | | 9.1[d] | 3.3[d] | |
| | -33.5 | 32.7[c] | -0.8 | |
| | | | -1.2 | 19 |
| | -5.8 | 37.4[b] | 31.6 | |
| | -33.5 | 29.0[c] | -4.5 | 78 |
| | | | -6.1[e] | |
| | -5.8 | 31.6[b] | 25.8 | |
| | -33.5 | 11.0[c] | -22.5 | |
| | -5.6 | 16.0[c] | 10.4 | |
| | | 14.3[b] | 8.7 | |
| | | | 7.9 | |

[a] Berechnet mit Benson-Inkrementen ( Lit. 18 )
[b] Eigene Schätzung
[c] Aus Kraftfeldrechnungen ( Lit. 19, 117 )
[d] Aus Hydrierwärmen ( Lit. 116 )
[e] Experimenteller Wert

# L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S


1) Kirmse, W. "Carbene Chemistry"; Academic Press: New York, 1971.

2a) Skattebøl, L. Chem.Ind.( London ) 1962, 2146.
b) Skattebøl, L. Tetrahedron 1967, *23*, 1107.
c) siehe auch: Kirmse, W.; Jendralla, H. Chem.Ber. 1978, *111*, 1873.

3) Baird, M.S.; Reese, C.B. Chem.Comm. 1972, 524.

4) Jones, W.M.; Brinker, U.H. In "Pericyclic Reactions"; Marchand, A.P., Lehr, R.E., Herausgeber; Academic Press: New York, 1977.

5) Holm, K.H.; Skattebøl, L. Tetrahedron Lett. 1977, 2347.

6a) Overberger, C.G. J.Am.Chem.Soc. 1960,*82*, 1007.
b) Overberger, C.G.; Borchert, A. J.Am.Chem.Soc. 1960, *82*, 4896.
c) Frey, H.M. Adv.Phys.Org.Chem. 1966, Vol.*4*, 147.
d) Vogel, E.; Palm, R.; Ott, K.H. Angew.Chem. 1975,*97*, 5512.

7) Skattebøl, L. J.Org.Chem. 1966,*31*, 2789.

8) Baird, M.S.; Reese, C.B. Tetrahedron Lett. 1976, 2895.

9) Reinarz, R.S.; Fonken, G.J. Tetrahedron Lett. 1973, 4591.

10) Moss, R.A.; Dolling, U.H.; Whittle, J.R. Tetrahedron Lett. 1971, 931.

11) Brinker, U.H.; Ritzer, J. J.Am.Chem.Soc. 1981,*103*, 2116.

12) Brinker, U.H.; Fleischhauer, I. Angew.Chem. 1979,*91*, 424.

13) Brinker, U.H.; Fleischhauer, I. unveröffentlicht.

14) Brinker, U.H.; König, L. J.Am.Chem.Soc. 1979,*101*, 4738.

15) van Vuuren, P.J. Dissertation, Cornell University 1970; Dissert.Abstr. 1971, *31*, 7201.

16) van Vuuren, P.J.; Fletterick, R.J.; Meinwald, J.; Hughes, R.E. J.Am.Chem.Soc. 1971, *93*, 4394.

17) Simons, J.W.; Rabinovitsch, B.S.; Dorer, F.H. J.Phys. Chem. 1966, *70*, 1076.

18) Benson, S.W. "Thermochemical Kinetics"; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1968.

19) Schleyer, P.v.R.; Maier, W.F. J.Am.Chem.Soc. 1981, *103*, 1891.

20) Grob, C.A.; Hostynek, J. Helv.Chim.Acta 1963, *46*, 1676.

21) Gleiter, R.; Hoffmann, R. J.Am.Chem.Soc. 1968, *90*, 5457.

22) Fickes, G.N.; Rose, C.B. J.Org.Chem. 1972, *37*, 2898.

23) Okumura, K.; Murahashi, S.I. Tetrahedron Lett. 1977, 3281.

24a) Givens, R.S.; Oettle, W.F.; Coffin, R.L.; Carlson, R.G. J.Am.Chem.Soc. 1971, *93*, 3957.
b) Parker, S.D.; Rogers, N.A.J. Tetrahedron Lett. 1976, 4389.

25) Erman, W.F.; Kretschmar, H.C. J.Am.Chem.Soc. 1967, *89*, 3842.

26a) Ghosez, L.; Montaigne, R.; Roussel, A.; Vanlierde, H.; Mollet, P. Tetrahedron 1971, *27*, 615.
b) Ghosez, L.; Montaigne, R.; Mollet, P. Tetrahedron Lett. 1966, 135.

27) Freeman, P.K.; Balls, D.M.; Brown, D.J. J.Org.Chem. 1968, *33*, 2211.

28) Bamford, W.R.; Stevens, R.S. J.Chem.Soc. 1952, 4735.

29a) Brown, R.F.C. "Pyrolytic Methods in Organic Chemistry"; Academic Press: New York, 1980.
b) Kaufman, G.M.; Smith, J.A.; van der Stauw, G.G.; Shechter, H. J.Am.Chem.Soc. 1965, *87*, 935.
c) Antkowiak, T.A.; Sanders, D.C.; Trimitsis, G.B.; Press, J.B.; Shechter, H. J.Am.Chem.Soc. 1972, *94*, 5366.
d) Garza, O.T. Dissertation, University of Florida 1975.

30) König, L. Diplomarbeit, Bochum 1978.

31) Williams, D.H.; Flemming, J. "Spektoskopische Methoden zur Strukturaufklärung"; Thieme Verlag: Stuttgart, 1975.

32a) Billups, W.E.; Leavell, K.H.; Chow, W.Y.; Lewis, E.S. J.Am.Chem.Soc. 1972, *94*, 1770.
b) Tarakanova, A.V.; Grishin, Yu.K.; Vashakidze, A.G.; Mil'vitskaya, E.M.; Platé, A.F. J.Org.Chem. USSR ( Engl.Transl. ) 1972, *8*, 1655.

c) Billups, W.E.; Baker, B.A.; Chow, W.Y.; Leavell, K.H.; Lewis, E.S. J.Org.Chem. 1975, *40*, 1702.

33) Ziegenbein, W. Angew.Chem. 1965, *77*, 42.

34) Roth, W.R.; Peltzer, B. Liebigs Ann.Chem. 1965, *685*, 56.

35a) Matteson, D.S.; Drysdale, J.J.; Sharkey, W.H. J.Am.Chem.Soc. 1960, *82*, 2853.
b) Billups, W.E.; Chow, W.Y.; Leavell, K.H.; Lewis, E.S. J.Org.Chem. 1974, *39*, 274.

36a) Conrow, K. J.Am.Chem.Soc. 1961, *83*, 2343.
b) Egger, K.W.; Moser, W.R. J.Phys.Chem. 1967, *71*, 3699.

37) Paquette, L.A.; Henzel, R.P.; Eizember, R.F. J.Org.Chem. 1973, *38*, 3257.

38) Loosen, K. Dissertation, Bochum 1979.

39) Doering, W.v.E.; Roth, W.R. Tetrahedron 1963, *19*, 715.

40) Grob, C.A.; Kny, H.; Gagneux, A. Helv.Chim.Acta 1957, *40*, 130.

41) Fleischhauer, I. Diplomarbeit, Bochum 1978.

42) Spangler, C.W. Tetrahedron 1976, *32*, 2681.

43) Shapiro, R.H. Org.React. 1976, *23*, 405.

44a) Bayless, J.; Friedman, L.; Smith, J.A.; Cook, F.B.; Shechter, H. J.Am.Chem.Soc. 1965, *87*, 661.
b) Friedman, L.; Shechter, H. J.Am.Chem.Soc. 1960, *82*, 1002.

45) Schoeller, W.W. J.Am.Chem.Soc. 1979, *101*, 4811.

46) Rey, M.; Huber, U.A.; Dreiding, A.S. Tetrahedron Lett. 1968, 3583.

47) Hasselmann, D. unveröffentlicht; Demiroglou, A. Vertiefungsarbeit, Bochum 1981.

48) Kende, A.S.; Riecke, E.E. Chem.Comm. 1974, 383.

49) Langer, U.; Musso, H. Liebigs Ann.Chem. 1976, 1180.

50) Roth, W.R.; Wegener, G. Angew.Chem. 1975, *87*, 777.

51) Schaefer III, H.F. Acc.Chem.Res. 1979, *12*, 288.

52) Levashova, T.V.; Semeikin, O.V.; Balenkova, E.S. J.Org.Chem. USSR ( Engl.Transl. ) 1980, *16*, 53.

53) Bredt, J. Liebigs Ann.Chem. 1924, *437*, 1.

54a) Köbrich, G. Angew.Chem. 1973, *85*, 494.
b) Shea, K.J. Tetrahedron 1980, *36*, 1683.

55) Zimmerman, H.E.; Sousa, L.R. J.Am.Chem.Soc. 1972, *94*, 834.

56) Schneider, M.; Csacsko, B. Angew.Chem. 1977, *89*, 905.

57) Jones, W.M. In "Rearrangements in Ground and Excited States"; de Mayo, P., Herausgeber; Academic Press: New York, 1980, Chapter 3.

58) Hasselmann, D. unveröffentlicht; Samson, E. Staatsexamensarbeit, Bochum 1979.

59a) Powell, J.W.; Whiting, M.C. Tetrahedron 1959, *7*, 305.
b) siehe auch: Jacobson, T. Acta Chem.Scand. 1967, *21*, 2235.

60) Foote, C.S.; Woodward, R.B. Tetrahedron 1964, *20*, 687.

61) LeBel, N.A.; Spurlock, L.A. Tetrahedron 1964, *20*, 215.

62) Meinwald, J.; v.Vuuren, P.J. Chem.Comm. 1971, 1460.

63) Turecek, F.; Antropiusova, H.; Mach, K.; Hanus, V.; Sedmera, P. Tetrahedron Lett. 1980, 637.

64) Roth, W.R. Liebigs Ann.Chem. 1964, *671*, 10.

65a) Hammond, G.S.; Turro, N.J.; Liu, R.S.H. J.Org. Chem. 1963, *28*, 3297.
b) Valentine, D.; Turro, N.J.; Hammond, G.S. J.Am.Chem. Soc. 1964, *86*, 5202.

66) Ich danke Herrn H.G. Preis und Herrn Ing.grad. H. Bandmann, Universität Essen, für die Aufnahme des Spektrums.

67) Köbrich, G.; Heinemann, H. Chem.Comm. 1969, 493.

68a) Breslow, R.; Washburn, W.; Bergman, R.G. J.Am.Chem. Soc. 1969, *91*, 196.
b) Breslow, R.; Washburn, W. J.Am.Chem.Soc. 1970, *92*, 427.
c) Bauld, N.L.; Dahl, C.E.; Rein, Y.S. J.Am.Chem.Soc. 1969, *91*, 2787.

69) siehe 29a) S.27 - 41.

70) Ich danke Herrn Prof. Dr. F.G. Klärner für die Überlassung von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en.

71) Kirmse, W. Angew.Chem. 1976, *88*, 273.

72) siehe bzw. Lit. 2c)

73a) Roth, W.R. Liebigs Ann.Chem. 1964, *671*, 25.
b) Glass, D.S.; Zirner, J.; Winstein, S. Proc.Chem.Soc. 1963, 276.

74) Blome, H. Dissertation, Bochum 1973.

75a) Shields, T.C.; Billups, W.E.; Lepley, A.R. J.Am.Chem. Soc. 1968, *90*, 4749.
b) Billups, W.E.; Leavell, K.H.; Lewis, E.S.; Vanderpool, S. J.Am.Chem.Soc. 1973, *95*, 8096.

76) Baumann, M.; Köbrich, G. Tetrahedron Lett. 1974, 1217.

77) Brown, W.T.; Jones, W.M. J.Org.Chem. 1979, *44*, 3090.

78a) Schleyer, P.v.R.; Williams, J.E.; Blanchard, K.R. J.Am.Chem.Soc. 1970, *92*, 2377.
b) Engler, E.M.; Andose, J.D.; Schleyer, P.v.R. J.Am.Chem.Soc. 1973, *95*, 8005.

79) Whitmore, F.C.; Pedlow,Jr., G.W. J.Am.Chem.Soc. 1941, *63*, 758.

80) Verheyden, J.P.; Moffat, J.G. J.Org.Chem. 1970, *35*, 2319.

81a) Klumpp, G.W.; Ellen, G.; Bickelhaupt, F. Rec.Trav. Chim. 1969, *88*, 474.
b) Klumpp, G.W.; Kwantes, P.M. Tetrahedron Lett. 1976, 707.

82) Friedrich, A. Dissertation, Bochum 1972.

83a) Paquette, L.A.; Fristad, W.E.; Schuman, C.A.; Beno, M.A.; Christoph, G.G. J.Am.Chem.Soc. 1979, *101*, 4645.
b) Zum Mechanismus der Photooxigenierung: Frimer, A.A. Chem.Rev. 1979, *79*, 359.

84a) Willgerodt, C. J.Prakt.Chem.(2) 1886, *33*, 155.
b) Lucas, H.J.; Kennedy, E.R. Org.Synth. 1955, Vol. *3*, 482.
c) Shellhamer, D.F.; McKee, D.B.; Leach, C.T. J.Org.Chem. 1976, *41*, 1972.

85a) Field, K.W.; Kovacic, P. Synthesis 1969, 135.
b) Field, K.W.; Kovacic, P. J.Org.Chem. 1971, *36*, 3566.

86) Fieser, L.F.; Fieser, M. "Reagents for Organic Synthesis", Vol. *1*, John Wiley & Sons, Inc.: New York 1967; S.967 f.

87) Huet, F.; Lechevallier, A.; Pellet, M.; Conia, J.M. Synthesis 1978, 63.

88a) Ganter, C.; Pokras, S.M.; Roberts, J.D. J.Am.Chem. Soc. 1966, *88*, 4235.
b) Anastassiou, A.G. J.Am.Chem.Soc. 1965, *87*, 5512.

89) Gold, H. in "Methoden der Organischen Chemie" ( Houben-Weyl ), Hrsg. Müller, E. 4.Aufl. Bd. *VII/2b*, Thieme Verlag: Stuttgart 1976; S.1955.

90) Brinker, U.H.; Fleischhauer, I. Angew.Chem. 1980, *92*, 314.

91) Ich danke Frau Dipl.Chem. I. Fleischhauer für die Überlassung der Perfluorbut-2-inaddukte 91 - 94.

92a) Gream, G.E.; Smith, L.R.; Meinwald, J. J.Org.Chem. 1974, *39*, 3641.
b) siehe auch:
Greenberg, A.; Liebman, J.F. "Strained Organic Molecules"; Academic Press: 1978; S.211.

93) Doering, W.v.E.; Wiley, D.W. Tetrahedron 1960, *11*, 183.

94) Schenk, W.K.; Kyburz, R.; Neuenschwander, M. Helv.Chim.Acta 1975, *58*, 1099.

95) Parker, R.H. Dissertation, University of Florida 1979.

96) Ich danke Frau Dipl.Chem. I. Fleischhauer für eine Probe Benzocyclobuten.

97a) Katz, T.J.; Rosenberger, M. J.Am.Chem.Soc. 1962, *84*, 865.
b) Katz, T.J.; Rosenberger, M.; O'Hara, R.K. J.Am.Chem. Soc. 1964, *86*, 249.
c) Jones,Jr., M.; Schwab, L.O. J.Am.Chem.Soc. 1968, *90*, 6549.

98) Richarz, U. Dissertation, Bochum 1976.

99) Moore, W.R.; Moser, W.R.; LaPrade, E.J. J.Org.Chem. 1963, *28*, 2200.

100a) Zimmerman, H.E.; Grunewald, G.L. J.Am.Chem.Soc. 1966, *88*, 183.
b) Zimmerman, H.E.; Binkley, R.W.; Givens, R.S.; Grunewald, G.L.; Sherwin, M.A. J.Am.Chem.Soc. 1969, *91*, 3316.

101a) Dudek, D.; Glänzer, K.; Troe, J. Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 1979, *83*, 776.
b) Dudek, D.; Glänzer, K.; Troe, J. Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 1979, *83*, 788.

102) Kaiser, R.; Hafner, K. Angew.Chem. 1970, *82*, 877.

103) Khochenko, I.I.; Mil'vitskaya, E.M.; Platé, A.F.; Pryanishnikova, M.A. J.Org.Chem. USSR ( Engl. Transl. ) 1973, *9*, 2322.

104) Klumpp, G. Vrije Universiteit Amsterdam; persönliche Mitteilung an U.H. Brinker.

105) Klumpp, G.; Stapersma, J. J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1980, 670.

106) Ich danke Herrn Dipl.Chem. J. Streu für die Überlassung von Bicyclo[3.2.1]octan-2-ontosylhydrazon.

107) Ich danke Herrn Priv.Doz. Dr.D. Hasselmann für die Überlassung von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on.

108) Hünig, S.; Lendle, W. Chem.Ber. 1960, *93*, 909.

109) Bergman, E. J.Org.Chem. 1963, *28*, 2210.

110) Phasentransfermethode:
Dehmlow, E.V.; Lissel, M. Tetrahedron Lett. 1976, 1783.

111) Spangler, C.W.; Hartford, T.W. Synthesis 1976, 108.

112) Brown, C.A.; Barton, D.; Sivaram, S. Synthesis 1974, 434.

113) Feulgen, R. Chem.Ber. 1921, *54*, 360.

114) Story, P.R.; Fahrenholtz, S.R. Org.Synth. 1964, Vol. *5*, 151.

115) Ich danke Herrn Dipl.Chem. J. Ritzer für die Zusammenarbeit bei der Synthese des 7-t-Butoxynorbornadiens.

116a) Turner, R.B.; Jarret, A.D.; Goebel, P.; Mallon, B. J.Am.Chem.Soc. 1973, *95*, 790.
b) Jensen, J.L. in "Progress in Physical Organic Chemistry"; Taft, R.W., Herausgeber, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1976.

117) Allinger, N.L.; Sprague, J.T. J.Am.Chem.Soc. 1972, *94*, 5734.

118) Lucas, H.J.; Kennedy, E.R. Org.Synth. 1955, Vol.*3*, 482.

119a) DMS-Kartei, Nr.4700.
b) The Sadtler Standard Spectra, Nr.315.

120) Schwarz, M.; Besold, A.; Nelson, E.R. J.Org.Chem. 1965, *30*, 2425.

121) Peers, J. in "The Official Rules", Dickson, P., Herausgeber; zitiert in Das Beste aus Reader's Digest 1979, *5*, 164.

L E B E N S L A U F

| | |
|---|---|
| Name: | Lothar König |
| Geboren: | 20.02.1953 in Nordhorn als Sohn der Eheleute Willi und Gerda König, geb. Thiel |
| Stand: | ledig |
| Schulausbildung: | April 1959 - April 1963<br>ev. Blankeschule Nordhorn<br>April 1963 - Mai 1971<br>math. naturw. Gymnasium Nordhorn<br>Abitur: 22.05.1971 |
| Bundeswehr: | 01.07.1971 - 30.06.1973 |
| Studium: | Beginn des Chemiestudiums:<br>15.10.1973 an der Ruhr-Universität Bochum<br>Vordiplom: 10.10.1975<br>Diplom: 29.09.1978<br>April 1978 - Juli 1980: Stud. Hilfskraft<br>seit August 1980: Wiss. Mitarbeiter |

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353